

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jacques BULLOT

1^{re} THÈSE : Emploi de carbinols secondaires dichlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 24 Avril 1959 devant la Commission d'Examen

MM. PREVOST

} Président

NORMANT

JULIA M.

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jacques BULLOT

1^{re} THÈSE : Emploi de carbinols secondaires dichlorovinylques pour la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.



Soutenues le 24 Avril 1959 devant la Commission d'Examen

MM. PREVOST

} Président

NORMANT

} Examineurs

JULIA M.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556006_0003

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

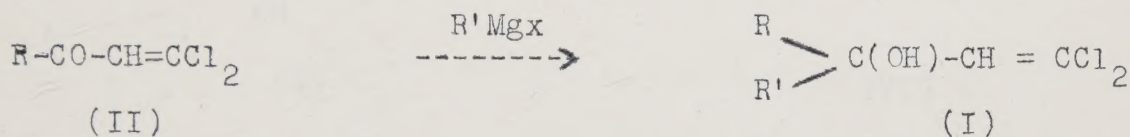
Doyen..... J. PERES

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supér.	NORMANT	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécan. physique et expérimentale.	BENARD	T	Chimie minérale.
DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PRENANT	T	Anatomie et Histol. comparées.	DUGUE	T	Statistiques mathém.
PERES	T	Mécan. des Fluides et applications.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.)	SOULAIRAC ..	T	Psychophysiologie.
BARRABE	T	Géol. struct. et Géol. appliquée.	ULRICH	T	Physiologie Végétale.
J. BOURCART..	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.	MARECHAL ..	T	Optique théorique et appliquée.
PLANTEFOL ..	T	Botanique.	KIRRMANN ..	T	Théories chimiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	CHADEFAUD ..	T	Botanique.
PREVOST	T	Chimie organique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
BOULIGAND ..	T	Application de l'analyse à la Géométrie	Mlle LE BRETON	T	Physiol. générale.
CHAUDRON ..	T	Chimie appliquée.	SALEM	T	Mathématiques Générales.
WYART	T	Minéralogie	LELONG	T	Mathématiques Générales.
TEISSIER	T	Zoologie.	DEVILLERS ..	T	Anatomie et Histologie comparées.
MANGENOT ..	T	Biol. Végétale	EHRESMANN ..	T	Topologie algébrique.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	GLANGEAUD ..	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.
PIVETEAU	T	Paleontologie.	GODEMENT ..	T	Mathématiques (M.P.C.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	PISOT	T	Calcul des Probabil.
H. CARTAN ..	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROCHE	T	Géologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHATZMANN..	T	Astrophysique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	TERMIER	T	Paleontologie stratigraphique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques Génér.
Mlle COUSIN ..	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	LENNUIER ..	T	Physique (M.G.P.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	RIZET	T	Génétique.
P. DRACH	T	Zoologie.	ROUTHIER	T	Géologie Appliquée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
EPHRUSSI	T	Génétique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
GAUTHERET ..	T	Biol. végétale (P.C.B.).	BRUSSET	T	Chimie minérale.
LUCAS	T	Recherches physiques.	M. LEVY	T	Physique théorique.
A. THOMAS ...	T	Biologie cellulaire.	Mme CHAIX ..	T	Chimie biologique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biol. Végétale (P.C.B.).
M. MORAND ..	T	Enseignement de Physique.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
SOLEILLET ..	T	Physique.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	LEDERER	T	Chimie des substances organ. natur.
DANJON	T	Astronomie.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	Mme LELONG..	T	Mathématiques (E.N.S.).
JANET	T	Mécanique analyt. et Mécaniq. céleste.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
PETIT	T	Biologie maritime.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphér.	DUBOIS J.-E..	T	Chimie (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
EICHHORN	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	LE ROLLAND..	T	Mécanique des fluides.
DE CUGNAC ..	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	MICHEL André	T	Chimie (S.P.C.N.).
Mlle GAUCHOIS	T	Chimie Physique.	OLMER	T	Energétique Générale.
THELLIER	T	Physique du Globe.	ROUAULT	T	Physique Générale.
L'HERITIER ..	T	Génétique.	GAUTHIER	T	Méc. appliquée.
GRIVET	T	Radioélectricité.	BARCHEWITZ..	T	Chimie Physique.
PONCIN	T	Mécanique Générale.	BROSSEL	T	Physique atomique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
QUELET	T	Chimie organique.	CAMUS	T	Biol. Vég. (P.C.B.).
GAGNIARD ..	T	Géophysique appliquée.	CASTAING	T	Physique Générale.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
CUVILLIER ..	T	Géol. structurale et Géologie appliquée.	MOYSE	T	Physiologie Végétale.
JUNG	T	Pétrographie.	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électroniques	PANNETIER ..	T	Chimie (S.P.C.N.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	POSSOMPES ..	T	Biologie Animale (P.C.B.).
JACQUINOT ..	T	Spectroscopie et physique céleste.	PULLMANN ..	T	Chimie Théorique.
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.	TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité.
DESTOUCHES..	T	Théories physiques.	TONNELAT	T	Biol. physico-chimique.
M. PRUVOST ..	T	Géologie.	VILLE	T	Econométrie.
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	WILLEMART ..	T	Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.	DODE	T	Chimie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique.	FREYMANN ..	T	Physique (S.P.C.N.).
COUTEAUX ..	T	Biol. Animale (P.C.B.).	GUINOCHET ..	T	Biol. Vég. (Orsay).
MAY	T	Biol. Animale (P.C.B.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
CHOQUES	T	Calcul différentiel et Intégral.	Mlle JOSIEN ..	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN ..	T	Biologie (P.C.B.).	CHEVALLEY ..	T	Géométrie Algéb. et théorie des group.
GUINIER	T	Physique des solides.	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
JOST	T	Physiol. comparée.	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
FORTET	T	Calcul des probabilités.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
SCHWARTZ ..	T	Calcul différentiel et Intégral.	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
CHOUARD	T	Physiol. Végétale.	GERMAIN P. ..	T	Méc. Théor. des fluides.
MALAVARD	T	Aviation.	LUCAS G.....	T	Géologie.
BRELOT	T	Calcul différentiel.			

Secrétaire Général : C. MONIER.

INTRODUCTION

Les carbinols β,β -dichlorovinylés (I), facilement accessibles par réaction d'un composé carbonylé (II) dichlorovinylé sur un organomagnésien ont été assez peu étudiés.

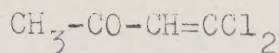


Alors que nous commençons ce travail un petit nombre seulement de carbinols secondaires β,β -dichlorovinylés étaient décrits dans la littérature.

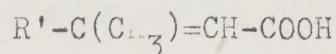
En 1952 Mme Levas (1 b) a, au cours d'une étude sur les propriétés du n-butoxyéthylène, préparé le carbinol (I, R = H, R' = C₂H₅).

En 1954, Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (4) ont étudié la transposition allylique en milieu acide de quelques carbinols (I, R' = aryle, R = H.) Ceux-ci en milieu acétique-chlorhydrique ont donné les acides cinnamiques correspondants.

Par contre, les carbinols tertiaires β,β -dichlorovinylés (I, R = CH₃) étaient mieux connus depuis les travaux de Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (6) ; ces auteurs ont préparé à partir de la méthyl β,β -dichlorovinyl cétone (III) une série de carbinols (I, R = CH₃) où R' était saturé ou acétylénique et essayèrent d'effectuer leur transposition allylique en acides éthyléniques (IV) par traitement en milieu acide.

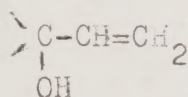


(III)

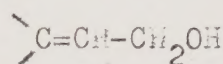
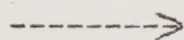


(IV)

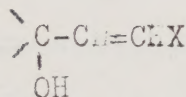
En effet on a pu étendre la réaction classique de transposition allylique (V) $\longrightarrow$ (VI) aux cas où le carbone en de l'hydroxyle est substitué par un groupement X (VII) avec X = OC_2H_5 (2) et X = Cl (3), ce qui conduit à l'aldéhyde -éthylénique (VIII).



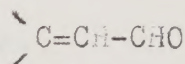
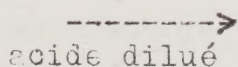
(V)



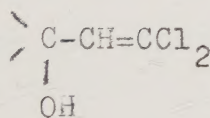
(VI)



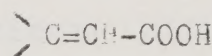
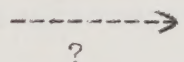
(VII)



(VIII)



(IX)

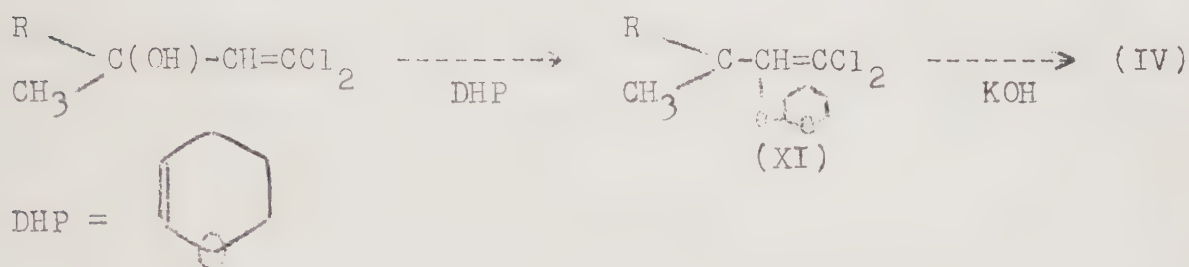


(X)

Il était tentant d'essayer d'obtenir les acides (X) en transposant les carbinols (IX) où le deuxième atome d'hydrogène a été remplacé par un autre atome de chlore. Mais en utilisant les conditions qui transposent les carbinols (VII, X = Cl) en aldéhydes (VIII) les auteurs n'ont pas obtenu les acides attendus. Ils concluaient alors en attribuant au deuxième chlore la faculté de diminuer la disponibilité électronique sur l'hydroxyle. Un résultat analogue fut enregistré par Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (4), qui en traitant certains carbinols (I, R = CH_3) en milieu acide n'obtiennent pas d'acides mais récupèrent les carbinols inchangés

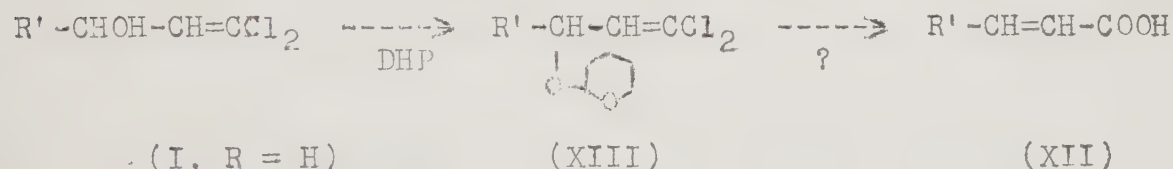
ou déshydratés.

En 1956 Julia et Surzur (5),(7) ont préparé certains acides éthyléniques (IV) à partir des éthers tétrahydropyranniques (XI) des carbinols (I, R = CH₃) par simple traitement avec un excès de potasse méthanolique bouillante.



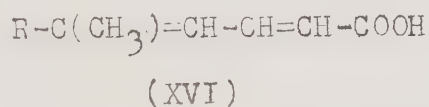
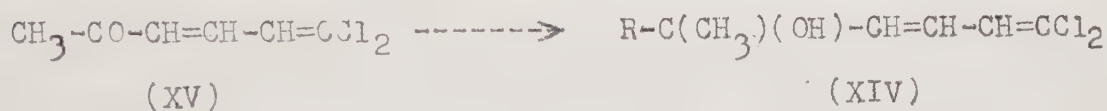
Les rendements en acides (IV) obtenus par cette méthode sont en général satisfaisants et on peut en outre préparer certains acides difficilement accessibles par d'autres voies.

Nous avons tenté de généraliser cette réaction aux carbinols secondaires (I, R = H) et de préparer les acides éthyléniques (XII) par l'intermédiaire des éthers tétrahydropyranniques (XIII).



Pour cela nous avons fait la synthèse de nombreux carbinols (I) où R = H et R' un radical saturé, aromatique, éthylénique ou acétylénique, par réaction de la β,β -dichloracroléine sur les organomagnésiens correspondants, puis préparé leurs éthers tétrahydropyranniques. L'action de la potasse méthanolique n'a conduit à l'acide attendu que si R' est aliphatique, et le rendement est très faible. Dans les autres cas, le chlore est bien minéralisé mais nous n'avons pratiquement obtenu que des produits neutres.

En revanche nous avons pu généraliser la réaction aux cas des carbinols tertiaires (XIV), "vinylogues" des carbinols (I, $R=CH_3$) obtenus à partir de la dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 (XV), elle même obtenus par condensation de l'acétone sur la β,β -dichloracroléine en milieu alcalin. Les éthers tétrahydropyranniques des carbinols (XIV) se transposent sous l'action d'une solution de potasse méthanolique bouillante et donnent les acides diéniques (XVI). Nous avons ainsi préparé les acides (XVI) où $R = CH_3$, $n-C_4H_9$, C_6H_5 , $CH_2 = CH$.



Dans une deuxième partie nous avons étudié le comportement en milieu acide des carbinols acétyléniques β,β -dichlorovinylés (XVII).

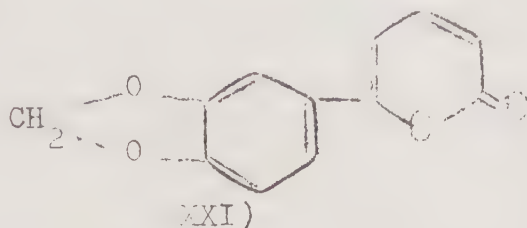


Ces carbinols traités par l'acide sulfurique dilué ont donné les acides énynoïques (XVIII) cyclisables en α -pyrones (XX) ;

traités par un mélange d'acide acétique, d'acide chlorhydrique et d'eau, ils ont donné les cétones (XIX).

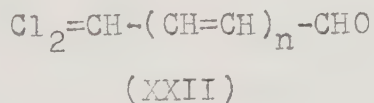
Pour (XVII, $R = C_6H_5$) nous avons obtenu la cétone (XIX, $R = C_6H_5$) qui peut ensuite se cycliser en (XX, $R = C_6H_5$) (phénylcoumaline).

Nous avons appliqué cette nouvelle réaction à la synthèse de la paracotoïne (XXI).



Ensuite nous avons préparé une série de cétones (XIX, $R = \text{aryle}$) en condensant des méthyl-aryl cétones avec la β, β -dichloracroléine. Les cétones obtenues ont été cyclisées en phénylcoumalines substituées par le mélange des acides acétique, chlorhydrique et d'eau.

Dans un dernier chapitre nous avons mis au point la synthèse de quelques aldéhydes (XXII) "vinylogues" de la dichloacroléine avec lesquels toutes les réactions ci-dessus doivent être également possibles.



CH A P I T R E I

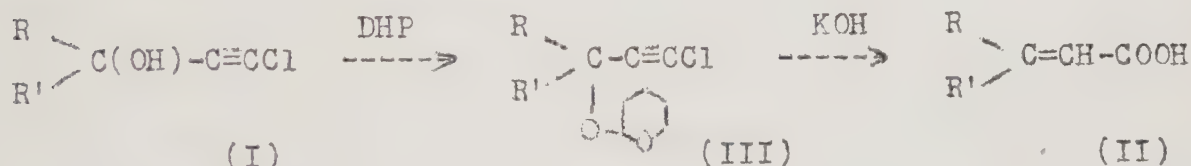
- - - - -

PREPARATION d'ACIDES ETHYLENIQUES à partir de

CARBINOLES β,β - et δ,δ -DICHLORES

- - - - -

M. Julia et Surzur (8) au cours d'une étude sur les carbinols β -chloro α -acétyléniques (I) ont montré qu'on pouvait obtenir des acides éthyléniques (II) en traitant les éthers tétrahydropyranniques (III) des carbinols (I) par une solution de potasse méthanolique bouillante.

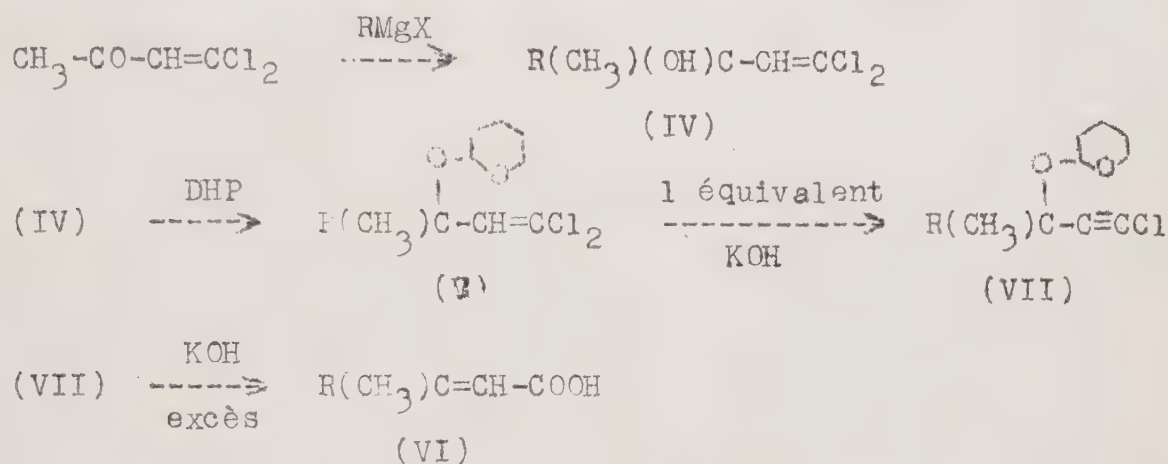


La nécessité de protéger le groupe hydroxyle est due à l'instabilité des carbinols (I) en milieu basique ; ainsi en présence d'éthylate de sodium, il se produit un dégagement gazeux, que les auteurs pensent être du chloracétylène.



Dans une série de travaux Julia et Surzur (7) ont appliqué leur

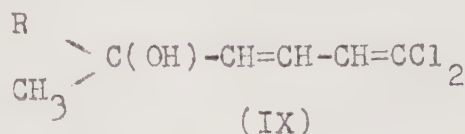
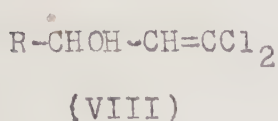
méthode aux carbinols β, β -dichlorovinyls (IV). Pour ces carbinols, dont l'instabilité en milieu basique avait déjà été démontrée par Julia (9), ils durent passer de la même façon par l'intermédiaire des éthers tétrahydropyranniques (V). Traités par la potasse méthanolique bouillante en excès ceux-ci ont donné avec de bons rendements les acides (VI).



En traitant le carbinol (IV, R = CH₃) par un équivalent de potasse les auteurs ont isolé l'éther tétrahydropyrannique chloracétylénique (VII, R = CH₃) c'est-à-dire que la première étape de la réaction (V) $\rightarrow$ (VI) est l'enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique. Les rendements obtenus dans ces transpositions étaient en général satisfaisants, 80 à 90 % pour le passage de la méthyl dichlorovinyl cétone aux carbinols (IV), 90 % pour le passage à l'éther tétrahydropyrannique, enfin 40 % pour la transposition en acide.

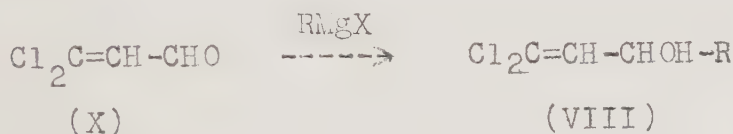
De plus, cette méthode permettait de préparer des acides acétyléniques éthyléniques conjugués, comme (VI, R = CH₃-(CH₂)₄-C≡C) difficilement accessibles par la méthode classique d'oxydation chromique des alcools du type $\text{-C}\equiv\text{C-C=C-CH}_2\text{OH}$.

Nous nous sommes alors proposés d'étudier le comportement en milieu basique des carbinols secondaires β, β -dichlorovinylés (VIII) ainsi que celui des carbinols tertiaires α, α -dichlorobutadiéniques (IX).

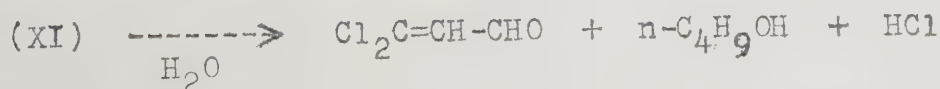
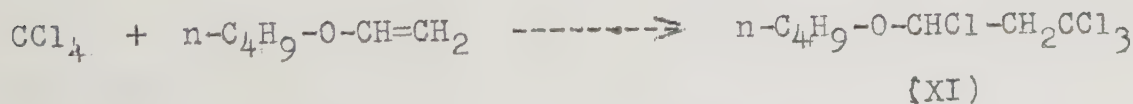


-A- Carbinols secondaires β, β -dichlorovinylés

Les carbinols (VIII) sont facilement accessibles par réaction de la β, β -dichloracroléine (X) sur les organo-magnésiens correspondants.



Nous avons donc commencé ce travail en étudiant les meilleures conditions de synthèse de la β, β -dichloracroléine. Mme Levas (1 b) au cours de son étude sur les propriétés du n-butoxyéthylène a condensé ce corps avec le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de benzoyle et obtenu ainsi le tétrachloro-1,1,1,3-butoxy-3 propane (XI) ; ce composé par hydrolyse dans l'eau bouillante donne la β, β -dichloracroléine, du butanol et de l'acide chlorhydrique.



La dichloracroléine et le butanol ayant des points d'ébullition très voisins, il fallait passer par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite de l'aldéhyde et régénérer celui-ci en milieu acide d'où une suite d'opérations laborieuses que nous avons évitées en condensant l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle, au lieu de l'éther-oxyde de butyle et de vinyle, sur le tétrachlorure de carbone. Nous avons fait la condensation en présence de l'azodiisobutyronitrile (porophore) suivant la méthode de Nesmeyanov (10) ; le tétrachloro-1,1,1,3'éthoxy-3 propane (XII) obtenu est hydrolysé dans l'eau bouillante et l'éthanol formé passe en solution dans la phase aqueuse ; il suffit d'entraîner l'huile organique et de la distiller.



A partir d'une mole (72 g) d'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle, on obtient ainsi 0,41 mole (54 g) de β,β -dichloracroléine. La β,β -dichloracroléine fraîchement distillée est jaune pâle, elle libère lentement de l'acide chlorhydrique et s'oxyde, aussi doit-on la conserver sous azote, à 0°C, sur hydroquinone et magnésie calcinée. Son grand pouvoir lacrymogène nécessite les plus grandes précautions lors de son usage.

Ses propriétés optiques montrent la forte influence de la substitution des hydrogènes en de l'acroléine par deux atomes de chlore (tableau I).

	$\lambda_{\max}$ mp	$\epsilon_{\max}$	$\Delta \lambda$	ref.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (XII)	208	---	0	(12)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ (X)	245	9200	37	
DNP de (XII) (a)	368	32000	0	(11)
DNP de (X)	374	39100	6	
SC de (XII) (b)	264,5	19000	0	(12)
SC de (X)	292	13700	28	

(a) DNP = dinitro-2,4 phénylhydrazone

(b) SC = semi-carbazone

T A B L E A U I

Le déplacement subi par le maximum est comparable à celui qu'avait noté Julia (9) pour la méthyl dichlorovinyl cétone (tableau II).

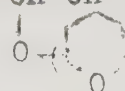
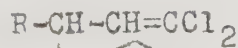
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\Delta \lambda$	réf.
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	210	7000	0	(56) (9)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCl}$	228	10000	18	(56) (9)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$	239-242	12000	29-32	(9)

T A B L E A U II

Les condensations magnésiennes ont été effectuées dans l'éther à la manière habituelle, sauf pour le bromure de vinyle magnésium préparé dans le tétrahydrofurane d'après Normant (21). Les rendements obtenus en carbinol (VIII) et en éther tétrahydropyrannique (XIII) sont de l'ordre de 70 à 90 % (tableau III).



(VIII)



(XIII)

R	rendement en (VIII) %	rendement en (XIII) %
CH_3	84,5	95
C_2H_5	70	96
C_6H_5	70	86,5
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	33,5	25
$\text{CH}_2=\text{CH}$	69,8	93
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C}$	97	89,5

T A B L E A U III

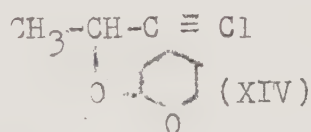
La plupart des carbinols (VII), ainsi que leurs éthers tétrahydropyranniques (XIII) sont instables et doivent être distillés en présence d'hydroquinone et en atmosphère d'azote ; toutefois, on peut les conserver quelque temps à 0°C sur hydroquinone et à l'abri de l'air.

L'action de la potasse méthanolique sur les éthers tétrahydropyranniques (XIII) n'a conduit aux acides éthyléniques que dans deux cas, pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Pour (XIII, $\text{R} = \text{CH}_3$) nous avons séparé 20,2 % d'acide crotonique et une fraction acide liquide dont le point d'ébullition est très voisin de celui de l'acide crotonique ; cette dernière fraction n'absorbe pas le brome. L'acide crotonique a été caractérisé par le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique, $F=72^\circ$ (litt., $F = 72^\circ$).

D'autre part nous avons constaté la présence dans la fraction neutre d'un produit carbonylé donnant une dinitro-2,4 phénylhydrazone.

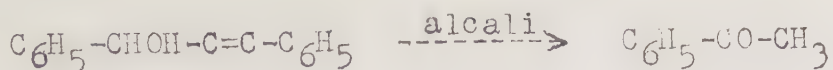
La réaction globale est donc plus complexe que dans le cas des carbinols tertiaires et afin d'examiner si la première étape était encore l'enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique, nous avons soumis l'éther tétrahydropyrannique (XIII, $R = CH_3$) à l'action d'un équivalent de potasse méthanolique. Nous avons obtenu un mélange de liquides inséparables par distillation fractionnée dont le spectre infra-rouge ne contient pas de bande OH mais la bande à 4,46 μ , caractéristique des composés acétyléniques disubstitués. La présence dans le mélange de l'éther chloracétylénique (XIV) est donc probable, mais la première étape de la réaction n'est pas seulement l'enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique par la potasse mais est déjà une attaque plus profonde.



Pour (XIII, $R = C_2H_5$) un excès de potasse méthanolique a donné 20,7 % du mélange des acides penténoïques α, β et γ, δ normalement attendus ; ce mélange après hydrogénation a donné l'acide valérique identifié par le point de fusion de son amide, $F = 106^\circ$ (litt., $F = 106^\circ$).

Pour (XIII, $R = C_6H_5$) ; nous avons obtenu 4,7 % d'acide benzoïque et non l'acide cinnamique ; d'autre part la fraction neutre contient 54 % d'acétophénone, identifiée par le point de fusion mélangé de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone avec un échantillon authentique, $F = 237^\circ$, (litt., $F = 237^\circ$). Ce résultat implique une coupure de la molécule ; il est à rapprocher de celui enregistré par Lappin (13) qui, en traitant le diphenyl-1,3 propyne-2

ol-1 par un alcali obtient de l'acétophénone :



L'action de la potasse méthanolique a été étudiée enfin sur l'éther (XIII, $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C}$) ; nous avons séparé une fraction acide (12,4 %), identifiée à l'acide valérique par le point de fusion de l'ester de parabromophénacyle avec un échantillon authentique, et une fraction neutre, contenant deux corps séparables par distillation fractionnée, dont l'un, l'hexanone-2, a été identifié par le point de fusion mélangé de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone avec un échantillon authentique.

En faisant agir un équivalent de potasse sur le même éther (XIII, $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C}$), le dosage indiquant 43,5 % du chlore organique ont été minéralisés, nous avons séparé trois fractions :

a) 5,1 % d'un liquide donnant une dinitro-2,4 phénylhydrazone, $\text{F} = 105\text{-}107^\circ$, identifiée à celle de l'hydroxypentanal par l'épreuve du mélange avec un échantillon authentique, $\text{F} = 107^\circ$, (litt. (14), $\text{F} = 107\text{-}109^\circ$).

b) 57,7 % d'un liquide inconnu difficilement purifiable par distillation. Après plusieurs rectifications soignées une fraction a été analysée et nous avons pu en déduire une formule brute approchée : $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$; ce produit absorbe dans l'ultra-violet aux environs de 260 mμ. Traité par une solution acide, ce produit ne libère pas l'hydroxypentanal comme c'est le cas pour tous les éthers tétrahydropyranniques, c'est à dire que la première étape de la réaction est non seulement l'enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique mais aussi le départ du groupement tétrahydropyrannyloxy. C'est vraisemblablement de la coupure de ce corps,

en présence d'un excès de potasse, que résulte la formation d'hexanone-2 et d'acide valérique

c) 10,3 % de l'éther tétrahydropyrannique de départ.

L'action de la potasse en excès a été encore étudiée sur les éthers (XIII, R = vinyle) et (XIII, R = p-CH₃O-C₆H₄), mais nous n'avons isolé de produit défini que pour (XIII, R = p-CH₃O-C₆H₄) où l'on a identifié 0,1 % d'acide paraméthoxycinnamique par le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique, F = 172° (litt., (24), F = 172°). Dans ces deux derniers cas, les parties neutres donnant toutes deux plusieurs dinitro-2.4 phénylhydrazones, inséparables par chromatographie, n'ont pu être résolues.

En conclusion, on voit que l'action de la potasse en excès sur les éthers tétrahydropyranniques (XIII) est très différente du cas des carbinols tertiaires.

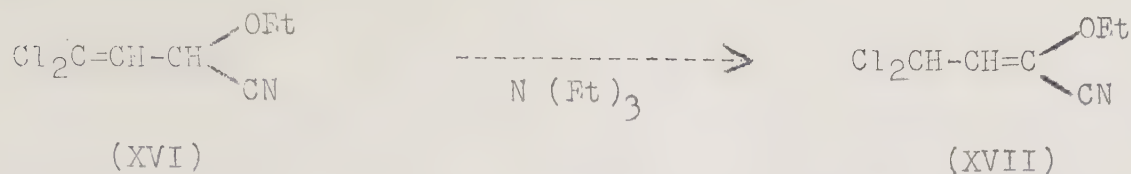
Le radical R joue un rôle déterminant sur l'orientation de la réaction et sur la stabilité du produit résultant de l'action d'un équivalent de potasse méthanolique. Ce n'est que si R est un groupement aliphatique que l'éther chloracétylénique se forme et est assez stable pour donner l'acide éthylénique.

Au contraire, si R est un groupement aromatique, acétylénique ou éthylénique, l'hydrogène porté par le carbone 3 est beaucoup plus mobile et le premier stade de la réaction est certainement une prototropie, (XIII) $\rightleftharpoons$ (XV).



Cette prototropie est semblable à celle qu'a observée Mesmeyanov (4) dans l'action de la triéthylamine sur le dichloro-1,1 éthoxy-3

cyano-3 propène-1 (XVI) qui conduit au dichloro-1,1 éthoxy-3 cyano-3 propène-2 (XVII) :

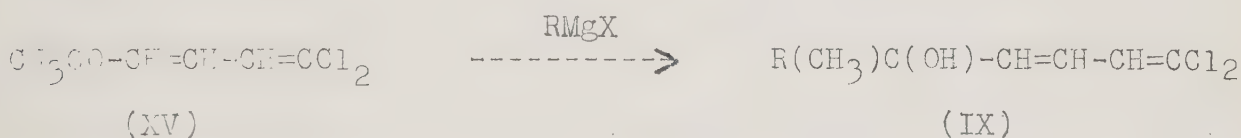


Le résultat de l'action d'un équivalent de potasse est l'obtention d'un produit ayant perdu le groupe tétrahydropyrannyloxy et un atome de chlore ; ensuite un excès de potasse provoque la coupure de la molécule, puis les deux parties oxydant, on obtient des produits cétoniques et acides.

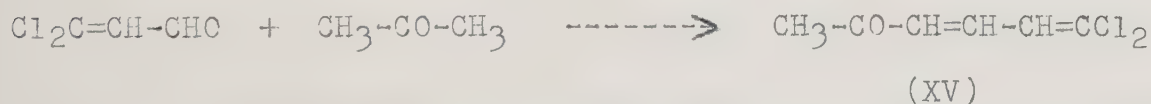
-- B -- Carbinols tertiaires β,β -dichlorobutadiéniques

Il était tentant d'essayer de réaliser des transpositions analogues avec des carbinols tertiaires (IX) vinylogues des carbinols (IV) étudiés par Julia et Surzur (7).

On pouvait espérer les préparer en faisant réagir la dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 (XV) sur les dérivés de Grignard correspondants.



Nous avons donc obtenu point une synthèse de la cétone (XV) en condensant la β,β -dichloracroléine sur l'acétone.



Pour cela nous nous sommes inspirés de la méthode de Sir Ian Heilbron, Jones et Richardson (15) pour la préparation de la crotonylidène acétone à partir de l'aldéhyde crotoniques et de l'acé-

tone. Ces auteurs condensent aisément ces deux corps en ajoutant l'aldéhyde crotonique dans une solution d'acétone et de soude 0,4 % à 0°C.

Nous avons dû opérer en milieu hétérogène et ajouter une quantité notable de soude 2N dans le milieu réactionnel, en effet la soude est rapidement consommée dès qu'on l'ajoute, de plus pour maintenir un pH convenable (7--9) il faut l'ajouter par petites quantités. En opérant sous azote à 0°C le rendement en produit brut est excellent mais la difficulté principale est la distillation de la cétone qui, même sous vide poussé, en présence d'hydroquinone et en atmosphère d'azote, se résinifie très rapidement; on perd 60 % du produit brut au cours de la distillation; aussi avons-nous essayé d'autres techniques de purification. Par simple filtration sur une colonne d'alumine, le produit étant dissous dans l'éther de pétrole léger, nous avons obtenu une huile sensiblement pure, dont l'indice de réfraction est très voisin de celui du produit pur, et qui donne 90 % de semi-carbazone authentique. Dans ces conditions le rendement de l'opération est 72 % compté sur le dichloracroléine.

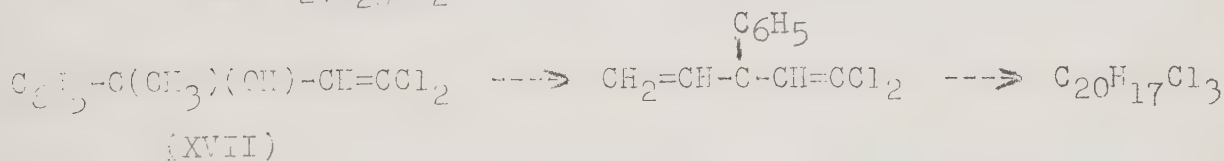
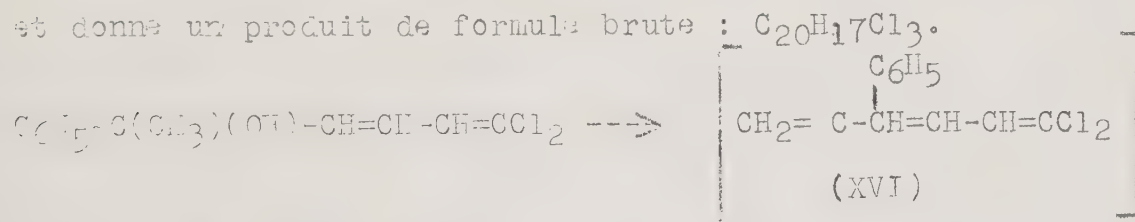
Cette cétone noircit très rapidement à la température ordinaire, nous avons pu la conserver quelques temps à 0°C en solution dans l'éther de pétrole.

La dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 présente un maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 282 mμ, $\epsilon = 6700$. Le maximum d'absorption de l'hexadiène-1,3 one-5 est situé à 263 mμ, $\epsilon = 22000(16)$ on notera le déplacement dû à la substitution des hydrogènes par deux chlorures, déplacement vers le visible que nous avons noté pour la β,β -dichloracroléine et que Julia (9) avait noté pour

le méthyl dichlorovinyl cétone.

Les carbinols (IX) sont obtenus avec des rendements de 50 % à 85 % (tableau IV) ; nous avons pu isoler dans tous les cas sauf pour (IX, R = C₆H₅). Dans ce dernier cas le carbinol se déshydrate quand on essaie de le distiller ou bien quand il est abandonné quelques jours à 0°C, et on recueille alors un produit solide, F = 127-127°5, $\lambda_{\text{max}} = 252,5 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 23100$, dont la formule brute (C₁₂H₁₀Cl₂)_n, correspond à celle du triène (XVI). Mais ce produit ne réagit pas avec l'anhydride maléique et la mesure de la masse moléculaire par cryoscopie dans le camphre indique qu'il s'agit du dimère C₂₄H₂₀Cl₄.

De même Nesmeyanov (4), en traitant le dichloro-1,1 méthyl-3 phényl-3 propène-1 ol-3 (XVII) par l'acide sulfurique 10 % dans l'alcool, isole le dichloro-1,1 phényl-3 butadiène-1,3, qui, par chauffage se dimérise en perdant une molécule d'acide chlorhydrique et donne un produit de formule brute : C₂₀H₁₇Cl₃.

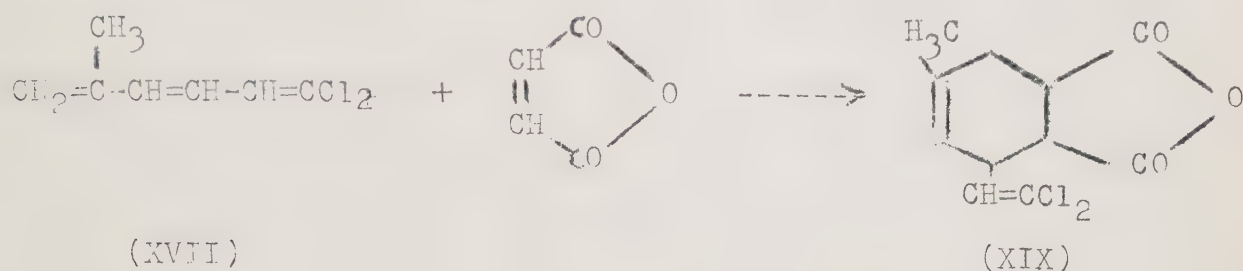


On peut encore rapprocher ceci du résultat enregistré par Julia (9) sur le chloro-4 phényl-2 butène-3 ol-2, qui se décompose rapidement à température ordinaire en libérant de l'eau.

Nous avons alors traité directement le carbinol brut (IX, R=C₆H₅) par le dihydropyranne, et, l'éther tetrahydropyrannique obtenu par

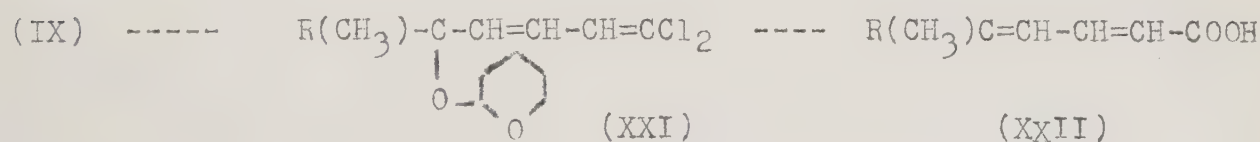
la potasse méthanolique sans essayer de les purifier.

Pour (IX, R = CH₃) nous avons observé une déshydratation partielle en dichloro-1,1 méthyl-5 hexatriène-1,3,5 (XVIII), facilement isolable par distillation dont, nous avons prouvé la structure par la formation d'un adduct (XIX) avec l'anhydride maléique, T = 99-100°



La déshydratation aisée du carbinol (IX, R = CH₃) est à rapprocher du résultat enregistré par Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (4) qui, en traitant le dichloro-1,1 méthyl-3 butène-1 ol-3 en milieu acide, obtiennent le dichloro-1,1 méthyl-3 butadiène-1,3.

Les éthers tétrahydropyranniques (XXI) des carbinols (IX) ont été préparés d'après la méthode de Julia et Surzur (8), c'est à dire en laissant reposer pendant quelques jours un mélange du carbinol et de dihydropyrane contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.



Dans le cas de (IX, R = vinyle) nous avons séparé, outre l'éther tétrahydropyrannique (XXI, R = vinyle) (50 %), une fraction liquide de plus haut point d'ébullition qui n'absorbe pas dans

R	rendement en (IX)	rendement en (XXI)	rendement en (XXII)	rendement en (XXII)	calculé sur (XV)
CH_3	75,5	83,6	55	34,7	34,7
C_6H_5	----	----	----	42 (a)	42 (a)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}$	84	90,5	28,5	21,6	21,6
$\text{CH}_2=\text{CH}$	51	50	53	13,5	13,5

(3) rendement calculé sur le dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3

TABLE IV

In traitant les éthers tétrahydropyranniques (XXI) par un excès de

l'acide α -méthyl sorbique (XXII, R = CH₃) est obtenu à partir de (XXI, R = CH₃). Nous l'avons caractérisé par son point de fusion, $T = 110^\circ$ (lit., (19), F = 109-110°) et par son maximum d'absorption dans l'ultra-violet situé à 270 mμ : $\epsilon = 26\ 000$.

tion dans l'ultra-violet situé à 270 mμ : ε = 26 000.

$\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 32\,000$. Dans le cas de (XXI, R = vinyle) nous

avons obtenu un produit acide dont le maximum d'absorption est situé à 289 mμ ; $\epsilon = 24\ 500$. L'acide heptatriène-2,4,6 oïque absorbe à 294 mμ (26) et son ester méthylique à 285,5 mμ (62). L'acide (XXII, R = vinyle) est très instable et son point de fusion étalé, F = 80-93°. Un résultat analogue a été reporté par Cairns et ses collaborateurs (28) qui ont préparé l'acide heptatriène-2,4,6 oïque à partir de son ester méthylique, lui-même obtenu par réaction de l'acétylène sur l'acrylate de méthyle suivant :



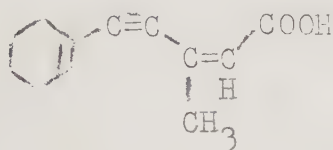
L'acide obtenu par Cairns a un point de fusion étalé, F = 91-100° ce que les auteurs attribuent à la présence d'isomères géométriques ; cet acide est également facilement polymérisable et il faut le conserver à - 70°C.

L'éther tétrahydropyrannique (XXI, R = n-C₄H₉-C≡C) traité pendant 21,5 heures par la potasse méthanolique donne un produit soluble dans le bicarbonate de sodium saturé, F = 78°5-79°, $\lambda_{max}=238\ m\mu$; $\epsilon = 21\ 000$, dont l'analyse correspond à celle du méthyl-5 undécadiène-2,4 yne-6 oïque-1 (XXII, R = n-C₄H₉-C≡C). Etant donné la faible longueur d'onde du maximum d'absorption il ne peut s'agir de l'acide attendu mais probablement du dimère : (C₁₂H₁₇O₂)₂.

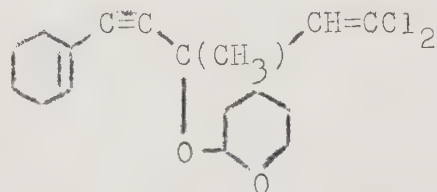
Nous avons alors traité l'éther tétrahydropyrannique (XXI, R = n-C₄H₉-C≡C) dans la même solution de potasse méthanolique pendant un temps beaucoup plus court (2 heures) et nous avons obtenu une fraction acide liquide, dont le maximum d'absorption dans l'ultra-violet, $\lambda_{max} = 295\ m\mu$; $\epsilon = 10\ 300$, correspond à une

structure du type (XXII, $R = n-C_4H_9-C\equiv C$). Nous avons caractérisé l'acide (XXII, $R = n-C_4H_9-C\equiv C$) par la formation d'un sel de S-benzyl isothiuronium, $F = 130^{\circ}5-132^{\circ}$.

Enfin nous avons essayé de préparer le (cyclohexényl-1')-7 méthyl-5 heptadiène-2,4 yne-6 oïque (XXII, $R = \text{cyclohexényl-1'}$) en traitant l'éther tétrahydropyrannique (XXI, $R = \text{cyclohexényl-1'}$) par la potasse méthanolique. Julia et Surzur (7) avaient réussi à obtenir l'homologue inférieur (XXIII) à partir de l'éther tétrahydropyrannique correspondant (XXIV).



(XXIII)



(XXIV)

Les auteurs n'avaient pu purifier les produits intermédiaires, ceux-ci étant trop instables et ils avaient traité directement par la potasse méthanolique le résidu après pyrannylation.

Nous n'avons donc pas cherché à purifier le carbinol (IX, $R = \text{cyclohexényl-1'}$) et l'éther tétrahydropyrannique (XXI, $R = \text{cyclohexényl-1'}$).

Après 20 heures de reflux nous avons obtenu une importante fraction acide, soluble dans le bicarbonate de sodium saturé, mais qui s'est révélée comme étant constituée uniquement de résines acides. En traitant le même éther tétrahydropyrannique pendant 45 minutes nous avons obtenu une faible fraction acide soluble dans le bicarbonate de sodium saturé également constituée par des résines.

PARTIE EXPERIMENTALE

La solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine utilisée au cours de ce travail est la suivante : 2,5 g. de réactif sont dissous dans 100 cm³ de méthanol contenant 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe au bain-marie pour solubiliser le réactif, puis filtre à chaud.

- A -

β,β-dichloracroléine (X)

360 g d'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle, sèche et distillé, contenant 1,5 g de poropore sont ajoutés goutte à goutte en une heure à 1750 g de tétrachlorure de carbone contenant 1,5 g de poropore ; on laisse refluer avec agitation pendant deux heures.

Le tétrachlorure de carbone est évaporé sous pression réduite, on distille le résidu, $E_{10,7}=80-81^{\circ}$; $n_D^{26^{\circ}5}=1,4730$, rendement : 81 % (915 g) ; (litt., (23), $E_{11}=79-80^{\circ}$, $n_D^{25}=1,4695$).

L'hydrolyse est faite en ajoutant par petites portions le dérivé tétrachloré dans 10 l d'eau répartis dans 3 ballons de 5 litres munis d'un bon agitateur et d'un réfrigérant ; on fait refluer pendant trois heures puis entraîne la couche organique à la

vapeur. Après décantation et extraction à l'éther, on sèche les extraits organiques sur chlorure de calcium, évapore l'éther et distille 258 g de dichloracroléine (41,25 % compté sur l'éther-oxyde de départ), $E_{85}=64-65^{\circ}$; $n_D^{19}=1,5072$; $\lambda_{max}=245 \text{ m}\mu$,

$\epsilon=9200$ (litt., (1 a), $E_{760}=124-125^{\circ}$; $n_D^{17^{\circ}5}=1,5090$.)

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipité sous forme de cristaux orangés, $F=164-165^{\circ}$ (1 a), $F=164-165^{\circ}$, $\lambda_{max}=374 \text{ m}\mu$; $\epsilon=39100$.

La semi-carbazone est recristallisée dans le méthanol, on obtient des paillettes blanches, $F = 192^{\circ}$ (décomposition).

Analyse : $C_4H_4O N_3Cl_2$, Calc. % : C 26,39 H 2,76 N 23,08
Tr. : 26,25 2,94 23,03

$\lambda_{max} = 292 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 13700$

Dichloro-1,1 butène-1 ol-3 (VIII, R = CH_3)

Dans une solution étherée d'iodure de méthyle magnésium, préparée à partir de 13,3 g de magnésium et 85 g d'iodure de méthyle, on ajoute, en deux heures, 41 g de dichloracroléine, le milieu étant refroidi par un bain glacé. On agite encore deux heures puis laisse reposer une nuit. L'hydrolyse est faite au moyen d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, la température du milieu étant maintenue au-dessous de $10^{\circ}C$. La couche étherée est décantée, la couche aqueuse est extraite à l'éther et les extraits étherés sont séchés sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation de l'éther on distille 39 g de carbinol (84,5 %), $F_{12} = 71^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4802$.

Analyse : $C_4H_6O Cl_2$, Calc. % : C 34,04 H 4,25
Tr. : 34,16 4,44

Dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 butène-1 (XIII , R = CH_3)

39 g de dichloro-1,1 butène-1 ol-3 sont mis en présence de 30 g de dihydropyranne et 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après repos 3 jours à température ordinaire on ajoute de l'éther, lave la solution avec de la soude 2N puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et distille 59 g (95 %) d'éther tétrahydropyranniques, $F_{11,5} = 109^{\circ}$; $n_D^{21} = 1,4765$.

Analyse : $C_9H_{14}O_2 Cl_2$, Calc. % : C 48,01 H 6,27
Tr. : 47,59 6,35

Action d'un équivalent de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1
tétrahydropyrannyloxy-3 butène-1

15 g (0,0665 mole) sont dissous dans 15 cm³ de méthanol contenant 3,73 g de potasse (0,0665 mole). Le mélange est porté à l'ébullition pendant 15 heures. On ajoute de l'eau pour dissoudre le précipité de chlorure de potassium puis la solution est acidifiée avec de l'acide sulfurique 2N et extraite à l'éther. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre puis on évapore l'éther et distille le résidu (12,5 g).

Le distillat passe entre 100 et 110° sous 12,3 mm, l'indice de réfraction des différentes fractions variant entre 1,4705 (21°) et 1,4741 (21°). Plusieurs essais de fractionnement ont été vains. La fraction F_{20,5} = 110-112° ; $n_D^{20} = 1,4710$ présente dans son spectre infra-rouge une bande de 4,46 μ caractéristique des dérivés acétyléniques disubstitués.

Action d'un excès de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1
tétrahydropyrannyloxy-3 butène-1

20 g (0,089 mole) de l'éther tétrahydropyrannique sont dissous dans 106 cm³ de méthanol contenant 24 g de potasse (0,43 mole) et sont portés au reflux pendant 18,5 heures. Le précipité de chlorure de potassium est dissous dans l'eau et on dose sur une fraction aliquote le chlore en solution : 78 % ont été minéralisés.

La solution hydro-méthanolique est alors acidifiée par 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré puis extraite continûment à l'éther pendant 14,5 heures. L'extrait étheré est agité avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. L'extrait bicarbonaté obtenu est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré, extrait continûment à l'éther pendant 6,5 heures ; l'extrait étheré est séché sur sulfate

de sodium et donne après évaporation de l'éther un résidu de 3,9 g. Par distillation on sépare aisément 1,54 g (20,2 %) d'acide crotonique, $E_{10,5} = 100-105^\circ$, cristallisant dans le ballon de réception et 1,41 g d'un liquide, $E_{10,5} = 105-110^\circ$, $n_D^{16} = 1,4270$, contenant un peu d'acide crotonique. La fraction acide cristallisée est reprise dans l'éther de pétrole ($E_b = 35-70^\circ$) et on obtient des cristaux blancs, $F = 72^\circ$ (litt., $F = 72^\circ$), mélangé ou non à un échantillon authentique. Un dosage au brome de la fraction liquide, $E_{10,5} = 105-110^\circ$, d'après la méthode de Linstead, Owen et Webb (18) a montré qu'elle ne contenait aucune double liaison.

Dichloro-1,1 pentène-1 ol-3 (VIII, $R = C_2H_5$)

Le bromure d'éthyle magnésium est préparé à partir de 9,34 g de magnésium et 42 g de bromure d'éthyle. On ajoute 30 g de dichlorocroléine en 1,5 heure puis agite encore 1,5 heure ; après repos une nuit on hydrolyse et sépare le carbinol. Par distillation il vient 26 g (70 %), $E_{27,5} = 97-98^\circ$; $n_D^{15,5} = 1,4822$ (litt., (1 b), $E_{12,5} = 80-81^\circ$; $n_D^{19} = 1,4816$).

Dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 pentène-1 (XIII, $R = C_2H_5$)

23 g du carbinol précédent sont mis en présence de 16,3 g de dihydropyranne et de 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après repos à la température ambiante pendant 21,5 heures on sépare 34 g (96 %) d'éther tétrahydropyrannique, $E_{10} = 119^\circ$; $n_D^{18} = 1,4778$.

Analyse :	$C_{10}H_{16}O_2Cl_2$	Calc. % :	C 50,22	H 6,74
		Tr. :	50,38	6,90

Action d'un excès de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 pentène-1

15 g (0,0663 mole) de l'éther sont dissous dans 90 cm³ de méthano-

no1 contenant 21 g (0,375 mole) de potasse et sont portés au reflux pendant 16,5 heures. On ajoute de l'eau pour dissoudre le précipité de chlorure de potassium fermé et extrait à l'éther la fraction neutre. On acidifie la solution hydro-méthanolique par l'acide chlorhydrique concentré et l'extrait à l'éther. L'extrait éthéré obtenu est agité avec une solution de bicarbonate de sodium saturé ; enfin on régénère la fraction acide par acidification de la couche bicarbonatée et l'extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation de l'éther, on distille le résidu et obtient 1,3 g (20,7 %) d'un liquide, $E_{19^{\circ}5} = 105-111^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4416$, mélange présumé des acides pentanoïques. 0,95 g du mélange d'acides sont hydrogénés en présence de platine d'Adams. 340 cm³ (16°, 760 mm Hg) sont absorbés soit 95 % du volume théorique. Par distillation de la fraction hydrogénée, on recueille 0,5 g d'acide pentanoïque, $E_{38,5} = 113^{\circ}$; $n_D^{21} = 1,4098$ (litt. $E_{760} = 186^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,409$) caractérisé par son amide, $F = 106^{\circ}$ (litt., $F = 106^{\circ}$) préparé par l'intermédiaire de son chlorure d'acide.

Dichloro-1,1 phényl-3 propène-1 ol-3 (VIII, R = C₆H₅)

On ajoute 50 g de dichloracroléine à une solution éthérée de bromure de phényle magnésium, préparée à partir de 15,1 g de magnésium et 10,4 g de bromobenzène. Après hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, extraction à l'éther, séchage et évaporation de l'éther, on obtient un résidu cristallisé qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°), $F = 57^{\circ}$, 57 g (70%).(litt.,(10), $F = 57^{\circ}$).

Dichloro-1,1 phényl-3 tétrahydropyrannyloxy-3 propène-1 (XIII,

R = C₆H₅)

57 g du carbinol ci-dessus sont mis en présence de 28,5 g de dihydropyranne et 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, après repos 4 jours à température ordinaire on sépare 66,5 g de dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 propène-1, $F_{0,275} = 113-114^{\circ}$; $n_D^{15} = 1,5390$.

Analyse : C₁₄H₁₆O₂Cl₂, Calc. % : C 58,55 H 5,62
Tr. : 58,01 5,42

Action de la potasse méthanolique en excès sur le dichloro-1,1
tétrahydropyrannyloxy-3 propène-1

15 g (0,0522 mole) sont dissous dans 86 cm³ de méthanol contenant 20 g (0,357 mole) de potasse et sont portés au reflux pendant 23 heures. On dissout le précipité dans l'eau et extrait la partie neutre à l'éther. Cette solution après séchage est distillée, on recueille 3,2 g d'acétophénone (54%), $F_{10,5} = 100-102^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,5358$ identifiée par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F = 237^{\circ}$ (non abaissé par mélange avec un échantillon authentique) ainsi que par sa semi-carbazone, $F = 203^{\circ}$ (non abaissé par mélange avec un échantillon authentique).

La solution hydro-méthanolique est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré puis extraite à l'aide d'une solution saturée de bicarbonate de sodium ; la couche bicarbonatée est acidifiée et extraite à l'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et après évaporation de l'éther, on obtient 0,36 g (4,7 %) de cristaux, $F = 120^{\circ}5$ (du benzène) identifiée à l'acide benzoïque par l'épreuve du mélange avec un échantillon

authentique.

Dichloro-1,1 nonène-1 yne-4 ol-3 (VIII, R = n-C₄H₉-C ≡ C)

Dans une solution étherée de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 11,4 g de magnésium et 50,4 g de bromure d'éthyle, on ajoute en 1,5 heure, 38,8 g d'hexyne-1 en solution dans l'éther. Après l'addition on fait refluer 2 heures puis ajoute en 1 heure 35 g de dichloracroléine dissous dans l'éther. On agite pendant 2 heures, laisse reposer une nuit et hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On sépare la phase organique et la sèche sur carbonate de potassium, par distillation, on obtient 48,5 g du carbinol attendu (75 %), $F_{0,04} = 76^\circ$; $n_D^{19} = 1,4985$.

Analyse : C ₉ H ₁₂ O Cl ₂ ,	Calc. % :	C	52,29	H	5,84
	Tr.	:	52,24		5,63

Dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 nonène-1 yne-4 (XIII,

R = n-C₄H₉-C ≡ C)

On laisse reposer 3 jours à température ambiante un mélange de 45 g de carbinol, 22 g de dihydropyranne et de 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute de l'éther, lave avec de la soude 2N puis sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on distille le résidu, il vient 56,5 g (89,5 %), $F_{0,22} = 114^\circ$; $n_D^{19} = 1,4943$.

Analyse : C ₁₄ H ₁₉ O ₂ Cl ₂ ,	Calc. % :	C	57,74	H	6,92
	Tr.	:	57,15		6,65

Action d'un équivalent de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 nonène-1 yne-4

34,5 g (0,118 mole) de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus dissous dans 61 cm³ de méthanol contenant 7,63 g (0,136 mole) de potasse à 85% sont portés à l'ébullition pendant 22 heures. On ajoute de l'eau et dose sur une fraction aliquote le chlore minéralisé : 43,5 % du chlore total ont été transformés.

On extrait la fraction neutre et après séchage sur sulfate de sodium distille le résidu. Il y a trois fractions :

a) 4 g. (5,1 %), $E_{762} = 90-98^\circ$; $n_D^{19} = 1,4268$, identifiés à l'hydroxypentanal par le point de fusion de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F = 108-109^\circ$ (litt., (14), $F = 107-109^\circ$) ; un échantillon authentique, préparé en laissant reposer une nuit une solution de dihydropyranne dans le réactif dinitro-2,4 phénylhydrazine, ne donne aucune dépression.

b) 15 g (57,7 %), $E_{0,05} = 95^\circ$; $n_D^{19,5} = 1,4860$, produit contenant du chlore.

Analyse : Tr. % : C 60,57 H 8,48

Pour la formule $C_{11}H_{18}O_2Cl$ les pourcentages théoriques sont :

C 60,55 H 8,92

c) 4 g. (10,3 %), $E_{0,05} = 105-110^\circ$; $n_D^{19} = 1,4960$, du produit de départ.

Action d'un excès de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1, tétrahydropyrannyloxy-3 nonène-1 yne-4

20 g (0,069 mole) de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus dissous dans 110 cm³ de méthanol contenant 26 g de potasse (0,465 mole) sont portés à l'ébullition pendant 22 heures. On sépare une fraction neutre et une fraction acide.

La fraction neutre par distillation donne :

a) 1 g d'un liquide, $E_{10} = 32-40^\circ$; identifiée à l'hexanone-2

le point de fusion de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F = 109^\circ$, n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon authentique (litt., $F_{760} = 128^\circ$, dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F = 110^\circ$).

b) 3,3 g d'un mélange de liquides, $F_{0,5} = 94-110^\circ$, qui donne un mélange de dinitro-2,4 phénylhydrazones dont on a pu séparer par chromatographie un des constituants, $F = 89-90^\circ$, contenant du chlore.

Analyse : Tr. % : C 52,77 H 4,59 N 14,54 Cl 7,47

La fraction acide est distillée. On obtient 845 mg. (12,4 %) d'un liquide à forte odeur, $F_{0,06} = 40^\circ$; $n_D^{20} = 1,408$, identifié par le point de fusion, $F = 75^\circ$, de son ester de parabromophénacyle (mêlé ou non à l'authentique), à l'acide valérique (litt. $F_{760} = 186^\circ$; $n_D^{19} = 1,409$; ester, $F = 75^\circ$).

Dichloro-1,1 (p-méthoxy-phényl-3 propène-1 ol-2 (VIII,

$R = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_5$)

Le parabromanisole est préparé d'après Slotta (22). On prépare une solution étherée de bromure de paraméthoxyphényle magnésium à partir de 9,33 g. de magnésium et 72 g de parabromanisole. On ajoute en 2 heures 28 g. de dichloracroléine, on agite encore 1 heure puis hydrolyse, extrait la couche organique à l'éther et sèche. On obtient par distillation 14 g (33,5 %) de carbinol, $F_{0,6} = 110-125^\circ$; la majeure partie du produit se résinifie dans le ballon de distillation en même temps qu'il se dégage d'abondantes fumées blanches. Le carbinol est redistillé, $F_{0,175} = 108^\circ$; $n_D^{20} = 1,5778$. Le carbinol qui est très instable n'a pu être analysé et on l'a soumis directement à l'action du dihydropyranne.

Dichloro-1,1 (p-méthoxy)-phényl-3 tétrahydropyrannyloxy-3 propène-1

11,5 g du carbinol sont mis en présence de 5,5 g de dihydropyranne et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré ; après repos 15 heures à température ordinaire, on extrait, lave et sèche puis distille 8,7 g (25 %) ; $E_{0,05} = 136-137^\circ$; $n_D^{21} = 1,5690$, d'une huile jaune instable que nous n'avons pu faire analyser.

Action d'un excès de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1 (p-méthoxy)-phényl-3 tétrahydropyranyloxy-3 propène-1

On fait bouillir 18,5 heures 7,1 g (0,0224 mole) de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus dans 40,5 cm³ de méthanol contenant 9,25 g (0,165 mole) de potasse. On ajoute de l'eau et dose sur une fraction aliquote le chlore en solution ; 73 % du chlore total ont été minéralisés. On sépare une fraction acide de 40 mg qu'on recristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole ($E_b = 35-55^\circ$), $F = 170^\circ$ (litt., (24) ; $F = 172^\circ$), non abaissé par mélange avec un échantillon authentique d'acide p-méthoxycinnamique, préparé par réaction entre l'anisaldéhyde et l'acide malonique dans la pyridine (26 %) d'après la méthode de Doebner (27.)

Dichloro-1,1 pentadiène-1,4 ol-3 (VIII, R = vinyle)

Le bromure de vinyle magnésium est préparé d'après la méthode de Normant (21) à partir de 10,9 g de magnésium et 54 g de bromure de vinyle dans le tétrahydrofuranne. On ajoute en 1,5 heure 45 g de dichloracroléine dissous dans le tétrahydrofuranne puis agite encore 2 heures. Après hydrolyse, extraction et séchage, on obtient par distillation 36 g ; (69,8 %) de carbinol $E_{10} = 80^\circ$;

$n_D^{20} = 1,4952$.

Calc. % :	C 39,24	H 3,95
Tr. :	39,35	3,82

Analyse : $C_5H_6O Cl_2$,

Dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 pentadiène-1,4 (XIII R=vinyle)

32 g du carbinol sont mis en présence pendant 5 jours à température ordinaire de 27,1 g de dihydropyranne et de 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On extrait, lave, sèche et distille.

On obtient 46 g (69,8 %), $E_{11,5} = 124^\circ$; $n_D^{19,5} = 1,4875$.

Analyse :	$C_{10}H_{14}O_2Cl_2$,	Calc. % :	C 50,65	H 5,95
		Tr. :	50,54	6,44

Action d'un excès de potasse méthanolique sur le dichloro-1,1 tétrahydropyrannyloxy-3 pentadiène-1,4.

On fait bouillir 15 g (0,049 mole) de l'éther ci-dessus avec 24,8 g (0,44 mole) de potasse dans 105 cm³ de méthanol pendant 16,5 heures. On dissout le précipité et dose le chlore en solution sur une fraction aliquote, 77,5 % du chlore total sont minéralisés. On sépare une fraction neutre de 8,34 g qu'on distille : on obtient 4,4 g passant entre 106° et 125 ° sous 10,5 mm ; une importante fraction est résinifiée dans le ballon de distillation. Tout essai de purification par distillation a été vain. 1 g de la fraction neutre en présence du réactif dinitro-2,4 phénylhydrazine donne 100 mg de cristaux non identifiés.

Enfin on obtient une fraction acide liquide de 130 mg non identifiée.

Remarque :

Les spectres ultra-violet ont été déterminés dans l'alcool sauf pour les dinitro-2,4 phénylhydrazones dont les spectres ont été déterminés dans le chloroforme.

Dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 (XV)

Dans un ballon à 3 cols de 1 litre, muni d'un bon agitateur et où on entretiendra une atmosphère d'azote pendant toute la réaction, on verse 250 g d'acétone distillé et 370 cm³ de soude N/10 puis ajoute en 4,5 heures 100 g de dichloracroléine fraîchement distillé, tout en maintenant le milieu réactionnel aux environs de 0°C.

Dès le début de l'addition le milieu devient jaunâtre ou brun. Sans cesser d'agiter, on ajoute en 2,5 heures 80 cm³ de soude 2N; à la fin de l'addition le pH du milieu doit être environ 9.

On agite encore deux heures à 0°C puis laisse reposer une nuit.

On acidifie la solution avec de l'acide sulfurique 2N et sature de chlorure de sodium et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée avec du carbonate de sodium 10 % et avec de l'eau puis est séchée sur carbonate de potassium anhydre.

L'éther est évaporé sous pression réduite et on obtient un résidu de 102 g qu'on divise en deux parties égales.

La première est distillée, en présence d'hydroquinone et en atmosphère d'azote; on recueille 16,5 g (40 %) de la diénone atten-

due sous la forme d'une huile jaune d'or à l'odeur agréable,
 $F_{C,5} = 61^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,5650$. 34,5 g sont résinifiés dans le bal-
lon de distillation.

Analyse : $C_6H_6O Cl_2$, Calc. % : C 43,67 H 3,66
Tr. : 43,86 3,83

$\lambda_{max} = 282 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16\ 700$.

La deuxième fraction est dissoute dans l'éther de pétrole (Eb =
35-70°) et filtrée sur une colonne d'alumine (700 g) après
évaporation du solvant sous pression réduite on obtient 37,2 g
(72 %) d'une huile jaune, $n_D^{19} = 1,5632$, donnant 90 % de semi-
carbazone authentique.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite sous forme de cristaux
rouges, qu'on purifie par chromatographie sur alumine dans le
benzène et par recristallisation dans le benzène. On obtient de
fines aiguilles, $F = 193-194^{\circ}$.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_4N_4Cl_2$, Calc. % : C 41,75 H 2,92
Tr. : 41,78 2,97

$\lambda_{max} = 390 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 28\ 500$

La semi-carbazone est recristallisée dans le méthanol et donne de
fines aiguilles blanches, $F = 179-180^{\circ}$.

Analyse : $C_7H_9O N_3Cl_2$, Calc. % : C 37,80 H 4,08
Tr. : 37,82 4,39

$\lambda_{max} = 300 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 22\ 600$.

Dichloro-1,1 méthyl-5 hexadiène-1,3 ol-5 (IX, R = CH_3)

L'iodure de méthyle magnésium est préparé à partir de 3,45 g de
magnésium et 20,8 g d'iodure de méthyle en solution étherée.

Dans cette solution refroidie par un bain glacé on ajoute en 2,5

heures 14,5 g de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 dissous dans l'éther. On agite encore deux heures puis laisse reposer une nuit à température ordinaire ; on hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, la température du milieu étant maintenue au-dessous de 10°C. On décante la couche étherée, extrait la couche aqueuse à l'éther, sèche sur carbonate de potassium et évapore l'éther sous légère dépression.

Par distillation, on obtient 11,5 g. (75,7 %) d'un liquide incolore d'odeur agréable, $E_{0,5} = 68^{\circ}5$; $n_D^{19} = 1,5282$.

Analyse : $C_7H_{10}OCl_2$, Calc. % : C 46,44 H 5,59
Tr. : 46,10 5,60

$\lambda_{max} = 246 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 22 \text{ 500}$.

Dichloro-1,1 méthyl-5 hexatriène-1,3,5 (XVIII)

Dans un autre essai de préparation du dichloro-1,1 méthyl-5 hexadiène-1,3 ol,5, fait à partir de 30 g de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 nous avons séparé par distillation :

a) 9 g (27,5 %) de dichloro-1,1 méthyl-5 hexatriène-1,3,5
 $E_1 = 51'$; $n_D^{20} = 1,5740$.

b) 13 g (39,5 %) du carbinol attendu.

Le dichloro-1,1 hexatriène-1,3,5 est un liquide incolore,

Analyse : $C_7H_8Cl_2$, Calc. % : C 51,56 H 4,94
Tr. : 51,27 4,80

Méthyl-4 dichlorovinyl-6 anhydride tétrahydrophtalique-1,2 cyclohexène-4 (XIX)

4 g du triène (XVIII), 2,4 g d'anhydride maléique et 25 cm³ de benzène anhydre sont portés à l'ébullition pendant 3 heures. On évapore le benzène et obtient un résidu cristallisé de 5,85 g

(91 %) qui par recristallisation dans l'éther de pétrole (Fb=60-80°) donne de petits cubes blancs, F = 99-100°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_3Cl_2$, Calc. % : C 50,60 H 3,86
Tr. : 50,77 4,10

Dichloro-1,1 méthyl-5 tétrahydropyrannyloxy-5 hexadiène-1,3 (XXI,
R = CH₃)

Dans un mélange de 11,5 g. de dichloro-1,1 méthyl-5 hexadiène-1,3 ol-5 et de 7,1 g. de dihydropyranne on ajoute 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après repos 5 jours à température ordinaire on ajoute de l'éther dans le milieu, lave avec de la soude 2N et avec de l'eau et sèche sur sulfate de sodium. On distille 14 g. (83,6 %) d'un liquide incolore, F₁ = 115° ; $n_D^{20^{\circ}5} = 1,5019$.

Analyse : $C_{12}H_{18}O_2$, Calc. % : C 54,34 H 6,84
Tr. : 53,66 7,17

Méthyl-5 hexadiène-2,4 oïque (XXII, R = CH₃)

10 g. de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus sont dissous dans 35 cm³ de méthanol contenant 17 g. de potasse. Après un reflux de 43 heures on ajoute de l'eau pour dissoudre le précipité de chlorure de potassium et extrait la couche organique. La phase éthérée est agitée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium ; la couche bicarbonatée est alors acidifiée par de l'acide chlorhydrique puis on extrait la fraction acide à l'éther.

Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation de l'éther on recueille 2,6 g. (55 %) de cristaux qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Fb = 60-80°), F = 109-109°5 (litt., (19), F = 109-110°).

$\lambda_{max} = 270 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 26 \text{ 000}$. (acide sorbique, litt. (20),

$\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 24\ 800$.)

Dichloro-1,1 phényl-5 hexadiène-1,3 ol-5 (IX; R = C₆H₅)

Dans une solution étherée de bromure de phényle magnésium, préparée à partir de 3,75 g de magnésium et 24,3 g de bromobenzène, on ajoute en 2 heures 15 g de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 ol-5 dissous dans l'éther. On agite encore 2 heures puis laisse reposer une nuit et hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On décante la couche organique, extrait la couche aqueuse et sèche les extraits organiques sur carbonate de potassium. Après évaporation de l'éther, le résidu (22 g) est abandonné à la glacière pendant 7 jours ; au bout de ce temps le résidu est pris en masse ; on le recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°) et obtient des cristaux blancs, F = 127-127°5.

Analyse : Tr. % : C 63,98 H 4,43

Pour la formule (C₁₁H₁₀Cl₂)_n les pourcentages théoriques sont :

C 64,02 % H 4,47%.

$\lambda_{\text{max}} = 252,5 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 23\ 100$.

Ce n'est donc pas le carbinol attendu et nous avons mesuré sa masse moléculaire par la méthode de Rast :

15 mg de ce produit sont mélangés avec 38 mg de camphre ; le point de fusion du mélange est abaissé de 35°C par rapport à celui du camphre (F = 179°5) ; d'où la masse moléculaire M = 452, en prenant K = 40 000 dans la formule $M = \frac{K \cdot S}{T \cdot S'}$, où S = 15 mg et S' = 38 mg. La formule brute est donc C₂₄H₂₀Cl₄.

Phényl-5 hexadiène-2,4 ol-5 (XXII, R = C₆H₅)

La préparation du carbinol précédent a été refaite et nous n'avons pas essayé de le purifier.

Le carbinol est préparé à partir de 7,5 g. de dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 (voir sa préparation au chapitre II), 2,53 g. de magnésium et 15 g d'iodure de méthyle. Le résidu obtenu est mis immédiatement en contact avec 4,2 g de dihydropyranne et 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après repos 13 jours à température ordinaire on sépare l'éther tétrahydropyrannique ; le résidu est dissous, aussitôt après son obtention, dans une solution de potasse méthanolique (13 g de potasse, 55 cm³ de méthanol). Après un reflux de 21,5 heures on extrait 2,59 g de cristaux (41,7 % calculé sur la cétone de départ), F = 138°5-140° (du benzène).

Analyse : C₁₂H₁₂O₂ , Calc. % : C 76,57 H 6,43
Tr. : 76,79 6,80

$\lambda_{\max}$: 304 mp ; ϵ = 32 000 (acide cinnamylidène acétique,

$\lambda_{\max}$ = 303 mp ; ϵ = 32 000).

Dichloro-1,1 méthyl-5 hepta,triène-1,3,6 ol-5 (IX, R = CH₂=CH)

Le bromure de vinyle est préparé à partir du dibromo éthane par action de la potasse alcoolique.

Le bromure de vinyle magnésium est préparé à partir de 4,65 g. de magnésium et 20,4 g de bromure de vinyle d'après Normant (21), c'est-à-dire dans le tétrahydrofurane présence d'un cristal d'iode en chauffant au moyen d'une lampe de 60 W au début de la réaction. On ajoute dans la solution magnésienne 21 g de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 dissous dans le tétrahydrofurane ; après l'addition (2 heures) on agite encore 1,5 heure puis hydrolyse et sépare comme à l'accoutumée. On distille 12,5 g (51 %) d'un liquide incolore $F_{0,06} = 55^\circ$; $n_D^{20} = 1,5396$.

Analyse : C₈H₁₀Cl₂ , Calc. % : C 49,76 H 5,22
Tr. : 49,60 5,56

Dichloro-1,1 méthyl-5 tétrahydropyrannyloxy-5 heptatriène-1,3,6

(XXI, R = CH₂=CH)

11 g du carbinol sont mis en présence de 10 g de dihydropyranne et de 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après repos 4 jours à température ordinaire on sépare 7,88 g (50 %) de l'éther attendu, $F_{0,04} = 66^\circ$; $n_D^{20^\circ 5'} = 1,5080$.

Analyse : C₁₃H₁₈O₂Cl₂ , Calc. % : C 56,33 H 6,54
Tr. : 56,60 7,12

$\lambda_{max} = 247 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 6900$

Une fraction (3,3 g), $F_{0,05} = 89-90^\circ$; $n_D^{20} = 1,5212$ qui n'absorbe pas dans l'ultra-violet a été séparée mais non identifiée.

Méthyl-5 heptatriène-2,4,6 ol-5 (XXII, R = CH₂=CH)

On fait bouillir 4,5 heures 2,43 g de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus dissous dans 15 cm³ de méthanol contenant 4,6 g de potasse. On sépare comme à l'accoutumée la fraction acide ; le résidu brut (0,65 g 53 %) est une huile jaune qu'on purifie par sublimation (100° sous 0,06 mm), les cristaux obtenus, F = 80-93°, jaunissent très rapidement à la température ambiante.

$\lambda_{max} = 289 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 24\ 500$

Dichloro-1,1 méthyl-5 undécadiène-1,3 yne-6 ol-5 (IX, R=n-C₄H₉-C≡C)

Dans une solution étherée de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 5,98 g de magnésium et 26,4 g. de bromure d'éthyle, on ajoute à 0°C en 1 heure 19,9 g. d'hexyne-1. On porte à l'ébullition pendant 2 heures puis ajoute en 2 heures, à 0°C, 25 g. de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 dissous dans l'éther. On agite encore 1,5 heure puis hydrolyse et sépare à la manière habituelle. On distille 31 g (84 %) du carbinol attendu, $F_{0,02} = 103^\circ$;

$$n_D^{16^{\circ}5} = 1,5240.$$

Analyse : $C_{12}H_{16}OCl_2$, Calc. % : C 58,32 H 6,52
Tr. : 58,04 6,26

$$\lambda_{max} = 247 \text{ m}\mu ; \epsilon = 45 \text{ 300.}$$

Dichloro-1,1 méthyl-5 tétrahydropyrannyloxy-5 undécadiène-1,3 yne-6

(XXI, R = n-C₄H₉-C $\equiv$ C)

21,05 g du carbinol ci-dessus sont mis en présence pendant 10 jours d'un mélange de 15,3 g de dihydropyranne et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On sépare et distille 25,5 g de l'éther attendu (91%), F_{0,07} = 120° ; $n_D^{18} = 1,5128$.

Analyse : $C_{17}H_{24}O_2Cl_2$, Calc. % : C 61,63 H 7,30
Tr. 61,72 7,54

Méthyl-5 undécadiène-2,4 yne-6 olïque (XXII, R = n-C₄H₉-C $\equiv$ C)

On fait bouillir 21,5 heures 5 g de l'éther tétrahydropyrannique ci-dessus, 20 cm³ de méthanol contenant 10 g. de potasse. On sépare comme à l'accoutumée une fraction acide de 1,65 g (61 %) qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Fb = 60-80°). On obtient des aiguilles blanches, F = 78°5-79°.

Analyse : $(C_{12}H_{16}O_2)_n$, Calc. % : C 74,97 H 8,39
Tr. : 74,72 8,38

$$\lambda_{max} = 238 \text{ m}\mu ; \epsilon = 21 \text{ 000.}$$

L'expérience a été refaite en faisant bouillir 2 heures 2,4 g de l'éther tétrahydropyrannique avec 30 cm³ de méthanol contenant 4,5 g de potasse. La fraction acide brute pèse 0,4 g (28,5 %), elle est constituée par une huile jaune, $\lambda_{max} = 295 \text{ m}\mu ; \epsilon = 10 \text{ 300.}$

On obtient aisément le sel de S- benzyl isothiouronium, F=130°5-132°

Analyse : $C_{20}H_{26}N_2S$? Calc. % : N 7,81

Tr. : 7,76

CHAPITRE II

Comportement des carbinols secondaires acétyléniques β -dichlorovinyls en milieu acétique -chlorhydrique.

Nous avons vu au chapitre I que les éthers tétrahydropyranniques des carbinols secondaires (I) ne donnaient pas aisément les acides éthyléniques (II) en présence de potasse.



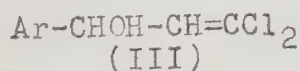
(I)



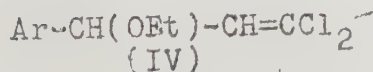
(II)

Nous avons alors essayé d'autres méthodes qui devaient théoriquement conduire aux acides cherchés.

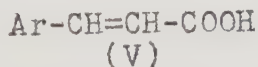
C'est ainsi qu'à la suite des travaux de Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (4) nous nous sommes adressés à différents agents acides ; en effet, ces auteurs ont décrit la transposition allylique des dichloro-1,1 aryl-3 propène-1 ols-3 (III) ou de leurs éthers éthyls (IV) en acides cinnamiques (V).



(III)



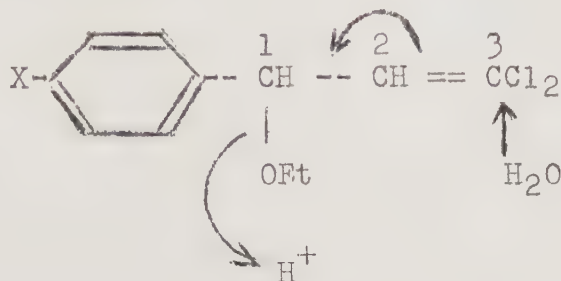
(IV)



(V)

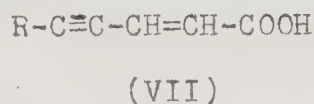
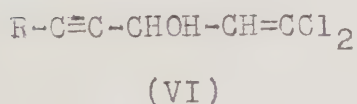
La transposition s'effectue avec un excellent rendement (70 % pour

(IV, R = C₆H₅) en faisant refluer pendant quelques dizaines de minutes (III) ou (IV) dans un mélange des acides acétique et chlorhydrique et d'eau. Nesmeyanov suggère un mécanisme par "transfert du centre de réaction" c'est à dire que la réaction initiée par un proton sur l'oxygène se termine par action du carbone en 3 sur une molécule d'eau.

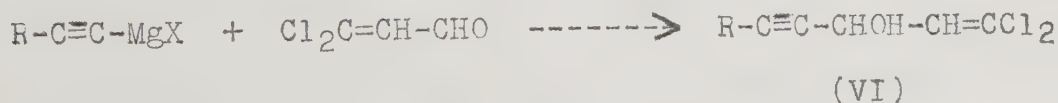


Cette réaction ne s'appliquait plus si le carbinol portait un groupe hydrocarboné sur le carbone alcoolique.

Nous pensions pouvoir appliquer cette réaction aux cas des carbinols secondaires acétyléniques β, β -dichlorovinyls (VI) afin d'obtenir les acides énoïques (VII).



Nous avons préparé dans ce but une série de carbinols (VI) avec R = H , CH₃ , n-C₄H₉ , C₆H₅ ,  ainsi que le glycol : Cl₂ C=CH-CHOH-C≡C-CHOH-CH=CCl₂ par réaction de la β, β dichloracroléine avec les dérivés de Grignard correspondants.



Les dérivés de Grignard ont été préparés dans l'éther à la manière

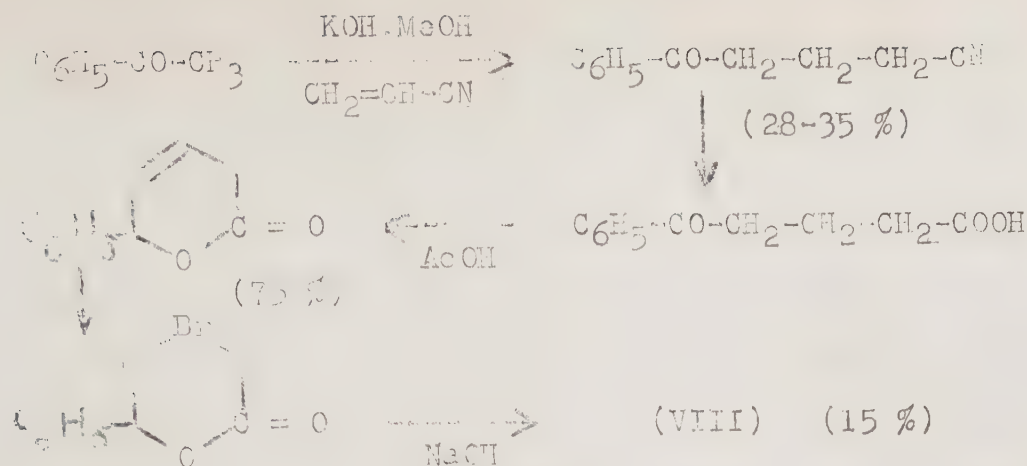
habituelle sauf le mono-dérivé de l'acétylène préparé dans le tétrahydrofurane d'après Jones, Skattebol et Whiting (48) et le dimagnésien de l'acétylène préparé dans le benzène d'après Mindner et Weedon (55). Les rendements en carbinols (VI) sont de l'ordre de 60-80% (tableau I).

R	rendement en (VI) %
H	80,5
CH ₃	80
n-C ₄ H ₉	73,5
C ₆ H ₅	63
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	88,8 (a)
Cl ₂ C=CH-CHOH-C≡C-CHOH-CH=CCl ₂	61

(a) calculé sur l'huile brute après chromatographie

Tableau I

Le premier essai de transposition a été fait avec le carbinol (VI, R = C₆H₅). Après un reflux de 16,5 heures dans un mélange d'acide acétique, d'acide chlorhydrique et d'eau nous avons obtenu un produit neutre, F = 65-66°, et pas du tout d'acide. L'analyse de ce produit correspond à la formule brute C₁₁H₈ O₂, isomère de l'acide (VII, R = C₆H₅), et son maximum d'absorption dans l'ultra-violet se situe à 332 mμ ; ε = 14 700 ; le rendement était de 77 %.

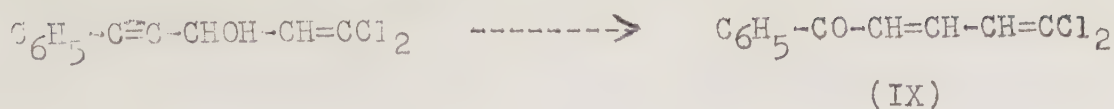


La réaction étudiée prenait donc un autre cours que celui prévu et deux hypothèses étaient possibles : ou bien la première étape était la formation de l'acide (VII, R = C₆H₅), qui, en se cyclisant, conduisait à la phénylcomaline ou bien il se formait un composé intermédiaire différent de l'acide pouvant également se cycliser en phénylcomaline.

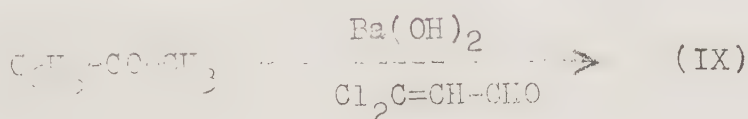
Afin d'isoler éventuellement l'acide (VII, R = C₆H₅) ou le composé intermédiaire nous avons soumis le carbinol (VI, R = C₆H₅) à un reflux beaucoup plus court (15 minutes) dans le même mélange d'acides et d'eau. Nous avons ainsi obtenu un nouveau produit neutre, F = 75-76°, λ_{max} = 300 mμ ; ε = 11 900, contenant du chlore, dont l'analyse correspond à la formule brute C₁₁H₈O Cl₂, donc isomère du carbinol de départ ; le rendement est alors de 95 %. En outre ce produit donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 184°, λ_{max} = 393 mμ ; ε = 34 000 dont la formule brute est C₁₇H₁₂O₄N₄Cl₂.

L'obtention de dérivés carbonylés à partir d'alcools acétyléniques est bien connue (transposition de Meyer-Schuster et de Rupe) et la structure probable de ce nouveau composé était la dichloro-1,1

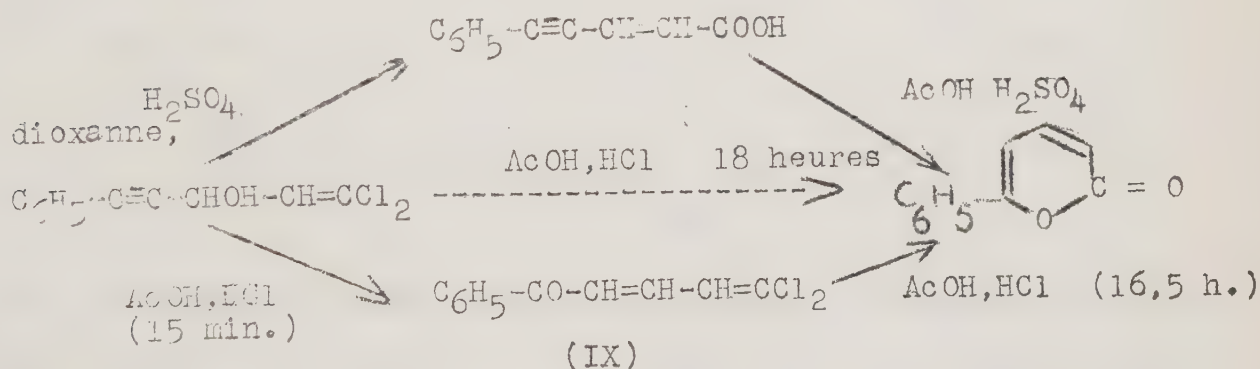
phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 (IX).



Nous avons prouvé cette structure en faisant la synthèse de la cétone (1K) en condensant la β,β -dichloracroléine sur l'acétophénone en présence de baryte et les points de fusion des deux produits ainsi que de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones n'ont subi aucune dépression.



Le schéma de la réaction, que l'on peut compléter en indiquant le passage de (VI, R = C_6H_5) à l'acide (VII, R = C_6H_5) que nous décrivons plus loin (chapitre III) est alors le suivant :



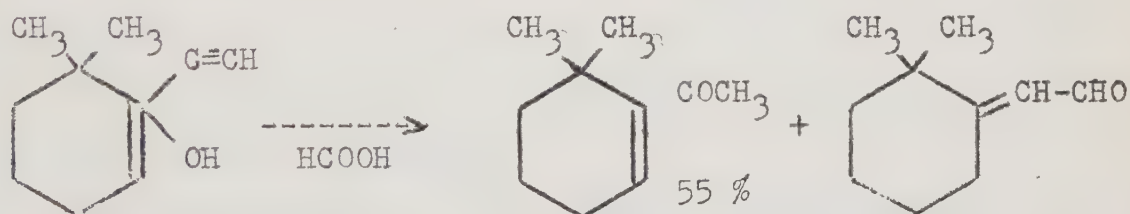
La transposition du carbinol (VI, $R = C_6H_5$) en cétone éthylénique (IX) est un nouveau cas de la "transposition de Rupe", c'est à dire globalement l'hydratation de la triple liaison suivie de la déshydratation du cétol formé.

On sait que la transposition en milieu acide des carbinols acétyléniques vrais a suscité, depuis les travaux de Meyer et Schuster

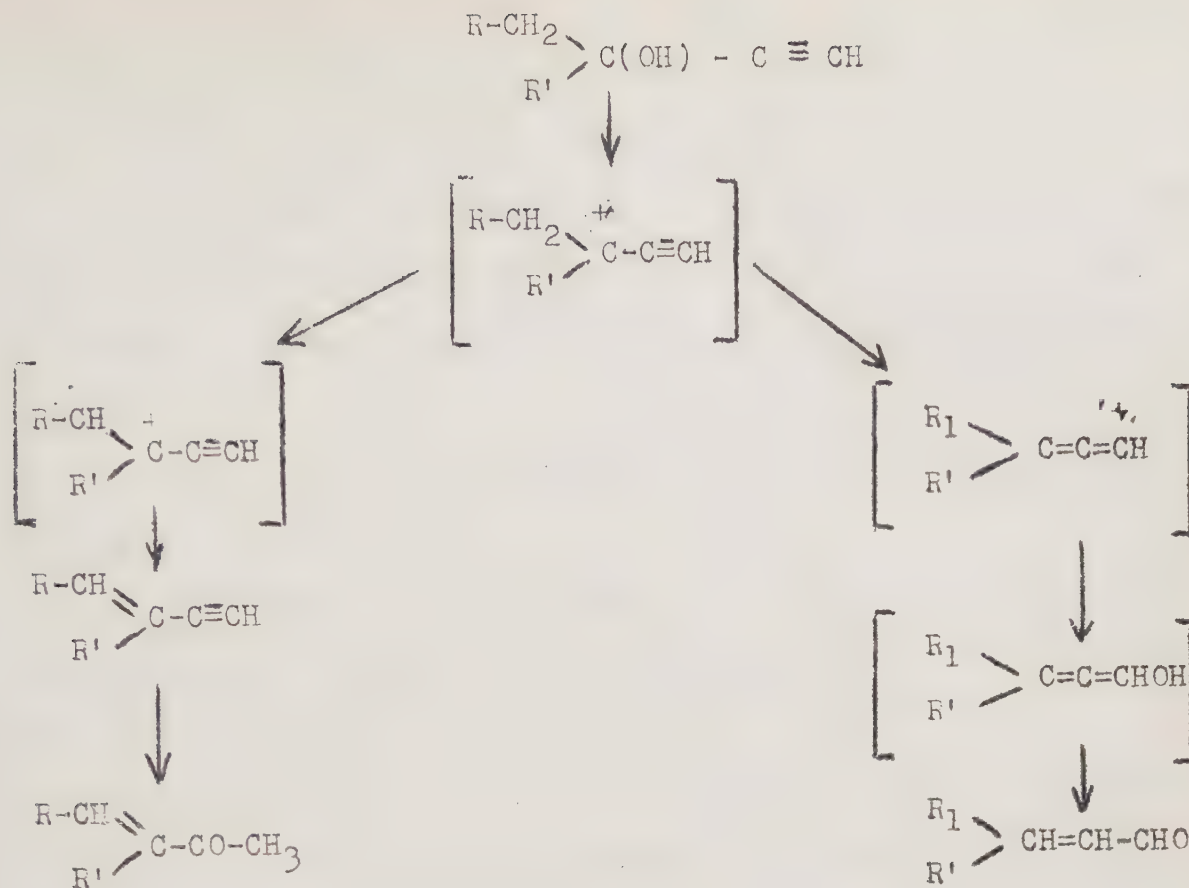
et ceux de Rupe, de nombreuses controverses. En effet, ces carbénols peuvent se transposer, soit en cétones α,β -éthyléniques, ce qui est le cas général, soit en aldéhydes α,β -éthyléniques.



Un grand nombre de travaux ont été effectués sur cette question (pour une revue d'ensemble voir Surzur (33)) et plus particulièrement ces dix dernières années. Nous ne rappellerons ici que les points essentiels. Chanley (34) en 1948 montra le premier que les deux transpositions étaient compétitives et que la cétone éthylénique était le produit prépondérant de la réaction ; ainsi en traitant le diméthyl-2,2 éthynyl-1 cyclohexanol-1 il obtint 55 % de cétone éthylénique et 6 % d'aldéhyde éthylénique :



Mac Gregor (35 et 36), le premier, proposa un mécanisme de réaction en supposant que la première étape était la formation d'un ion carbonium par élimination du groupement hydroxyle. Ensuite, il envisageait deux voies possibles suivant que l'ion disposait ou non d'un proton adjacent pour former une double liaison.



Si l'ion dispose d'un proton adjacent l'hydratation de la triple liaison donne la cétone et dans le cas contraire il se forme un ion allénique donnant l'aldéhyde.

Les travaux de Hennion (37) vinrent confirmer ce mécanisme puisqu'il réussit à isoler le méthyl pentényne en même temps que la méthyl penténone en traitant le méthyl-3 pentyn-1 ol-3 par l'acide formique à l'ébullition.

De plus en traitant le méthyl pentényne dans les mêmes conditions il obtint la méthyl penténone.

Mac Gregor (35 et 36) montra alors que si le carbinol acétylénique ne peut se déshydrater la formation d'aldéhyde éthylnique peut être prépondérante.

Les travaux de Takeshima (38 & 39) vinrent contredire dans une certaine mesure la théorie de Mac Gregor puisqu'en traitant le méthylphényl éthynyl carbinol par l'acide formique il obtint un mélange de α -méthyl cinnamaldéhyde et d'acétophénone. Dans les mêmes conditions à partir du diméthyl-3,4 hexyn-1 ol-3 isola un mélange de cétones α, β et β, γ (30 %) et l'aldéhyde α -éthylénique (3 %).

Ces résultats fondamentaux permettaient en 1956 à Surzur (33) de distinguer trois cas :

a) si le carbinol $RR'C(OH)-C\equiv CH$ est tel qu'il ne peut y avoir déshydratation il se forma uniquement l'aldéhyde avec des rendements d'environ 30 %.

b) si $R = CH_3$ et $R' = CH_3, Ar, CR_3$, la formation d'aldéhyde l'emporte en général sur la formation de cétone, c'est à dire que le groupement méthyle est peu susceptible de fournir le proton nécessaire à la déshydratation.

c) si $R = R-CH_2$ ou $(R)_2CH$ ou groupement aliphatique quelconque on obtient la cétone α, β -éthylénique avec un excellent rendement.

Depuis cette date un mémoire a apporté une importante contribution à cette étude, celui d'Ansell, Hancock et Kickinbottom (40). Ces auteurs ont étudié la transposition des carbinols (X) en présence d'acide formique ou d'anhydride phosphorique dans le benzène.

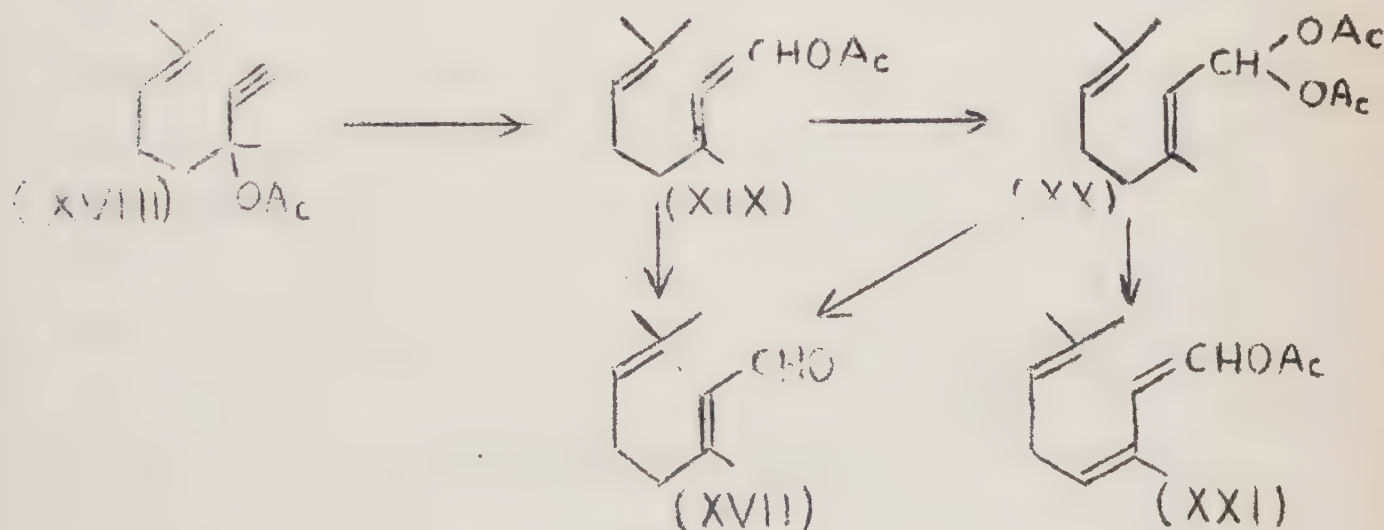


Dans tous les cas étudiés ils ont isolé non seulement la cétone (XI) mais aussi l'aldéhyde (XII) et dans la plupart des cas le vinylacétylène (XIII). Les résultats obtenus les ont conduit à

Pour ces auteurs la formation de la cétone insaturée est due en partie à l'hydratation du vinylacétylène mais il leur semble improbable que l'aldéhyde se forme dans ces conditions.

En plus de ces travaux, il faut signaler une application récente de la transposition de Rupe qui est une nouvelle synthèse du citral (XVII) faite par Saucy, Marbet, Lindlar et Isler (63) à partir de l'acétate de déhydrolinalol (XVIII). Celui-ci, chauffé dans l'acide acétique en présence de cuivre, de poudre de cuivre et de sels d'argent, donne l'acétate allénique (XIX). La réaction s'accompagne de la formation de (XX) et de son énol (XXI).

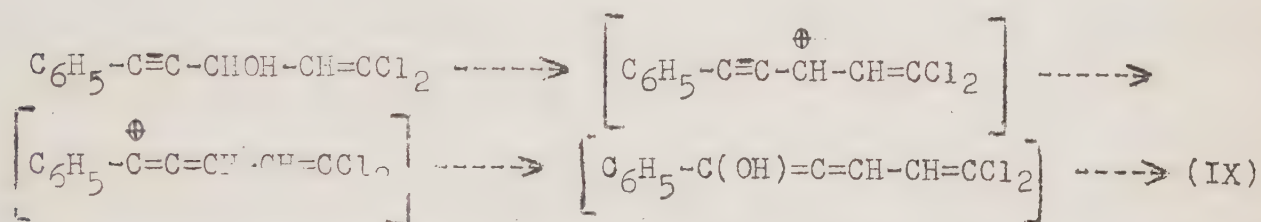
En saponifiant dans des conditions douces (XIX) en (XX) ils obtiennent le citral (XVII)



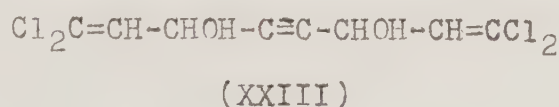
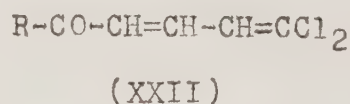
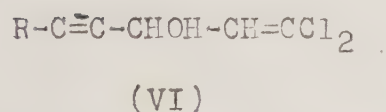
Le passage de (XVIII) à (XVII) est une transposition de Rupe et il est tout à fait remarquable que l'on puisse isoler l'acétate allénique (XIX). Les auteurs envisagent un mécanisme semblable à celui

proposé par Lendor et Lendor (65) pour la transposition des acétates acétyléniques en acétates alléniques. A la lumière de ces résultats la réaction de passage du carbinol (VI, R = C₆H₅) à la cétone (IX) devenait fondamentalement une transposition de Rupe, descriptible d'après l'hypothèse d'Ansell, Hancock et Hickinbottom comme un déplacement 1-3 du groupe hydroxyle.

Le carbinol (VI, R = C₆H₅) ne peut se déshydrater ce qui défavorise la transposition 1-2 et la formation d'un ion carbonium allénique explique de façon satisfaisante la réaction :



Nous avons alors montré la généralité de cette réaction pour les carbinols (VI) en prenant R = CH₃, n-C₄H₉,  et R = H. Enfin nous avons étudié le cas du glycol (XXIII).

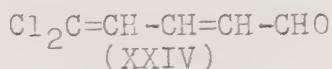


Le carbinol (VI, R = CH₃) a donné 32,6 % de la cétone correspondante (XXII, R = CH₃) identifiée par le point de fusion mélangé de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone avec un échantillon authentique préparé au chapitre I.

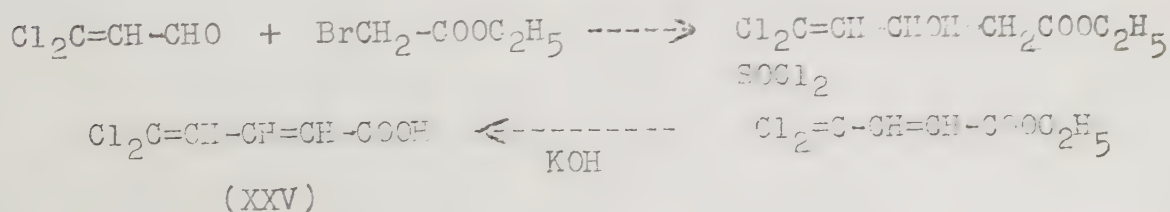
Le carbinol (VI, R = n-C₄H₉) a donné 20,5 % de (XXII, R = n-C₄H₉) isolée à l'aide du réactif T de Girard et caractérisée par son

analyse, celle de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et pas les maxima d'absorption dans l'ultra violet (tableau II). Le glycol (XXIII) est resté inchangé dans ces conditions. Pour (VI, R = ) nous n'avons pas isolé la cétone (XXII, R = ) mais un mélange de produits neutres dont nous avons difficilement séparé un constituant, F = 48-49°, de formule brute (C₁₁H₁₃Cl₃)_n.

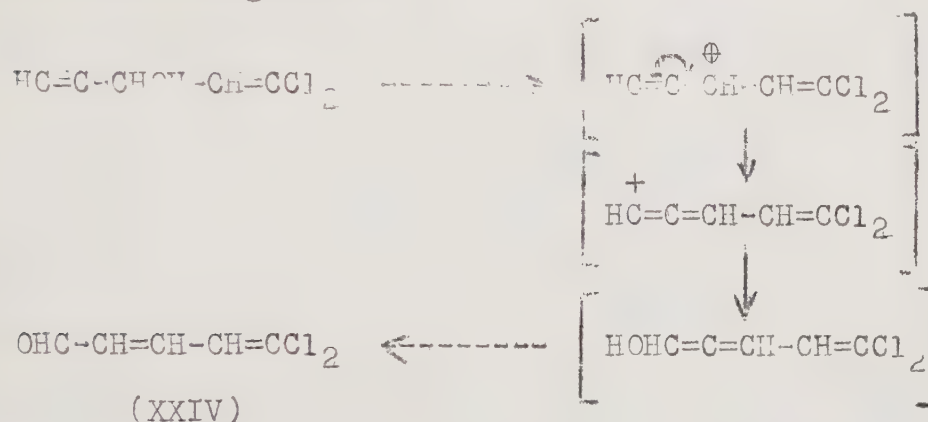
Le cas du carbinol (VI, R = H) est particulièrement intéressant puisque nous avons obtenu 77 % d'aldéhyde (XXIV), vinylogue de la dichloracroléine dont nous avons prouvé la structure par l'épreuve du point de fusion mélangé de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 175°, et de sa semi-carbazone, F = 192°, avec des échantillons authentiques préparés au chapitre IV.



D'autre part, le maximum d'absorption de (XXIV) est en accord avec les résultats expérimentaux précédents, $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17000$. Enfin nous avons oxydé l'aldéhyde (XXIV) par l'oxyde d'argent et nous avons obtenu le dichloro-1,1 pentadiène-1,3 oïque (XXV), F = 123°5-124°5, dont nous avons fait la synthèse par réaction de Reformatski de la dichloracroléine sur le bromacétate d'éthyle ; l'hydroxyester obtenu a été déshydraté en présence de chlorure de thionyle et après saponification nous avons séparé l'acide authentique dont le point de fusion n'a pas été abaissé par mélange avec un échantillon provenant de l'oxydation de (XXIV).

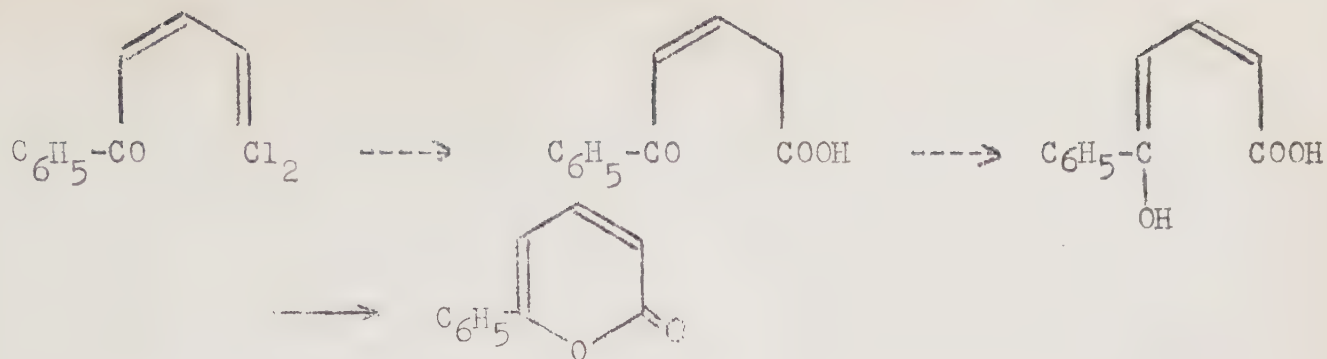


La transposition du carbinol (VI, R = H) en (XXIV) est en accord avec la théorie de Mac Gregor selon laquelle la formation de l'aldéhyde α -éthylénique est favorisée quand le carbinol ne peut se déshydrater. D'autre part, la formation du vinylacétylène étant impossible dans ce cas notre résultat confirme l'hypothèse d'Ansell selon laquelle il est peu probable que l'aldéhyde se forme à partir d'un composé vinylacétylénique. On peut donc expliquer la formation de l'aldéhyde (XXIV) par un mécanisme analogue à celui du cas général :

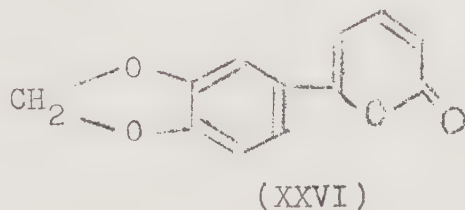


La dernière étape de la réaction du carbinol, est, nous l'avons vu, l'obtention de la phénylcoumaline. On explique aisément sa formation par suite de l'hydrolyse du groupement dichlorovinyle fortement activé par le carbonyle en δ .

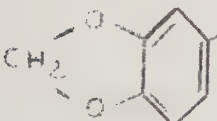
Le passage de $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ à $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ avait déjà été étudié par Freidlina et Vasil'eva (44) sur des composés tels que le dichloro-1,1 phényl-3 propène-1 mais ils devaient employer des conditions très dures, comme l'acide sulfurique concentré ou l'acide perchlorique 70 % à chaud. Dans le cas de la cétone (IX) au contraire l'hydrolyse est aisée et on obtient facilement le produit cyclisé par l'intermédiaire de la forme énolique de la cétone.



Nous avons appliqué cette nouvelle préparation des aryl-6 pyrone-2 à la synthèse de la paracotoïne (XXVI), produit naturel extrait de l'écorce de paracoto en 1876 par Jobst (29) et étudié par Ciamician en 1893 (30), dont aucune synthèse n'a encore été faite.



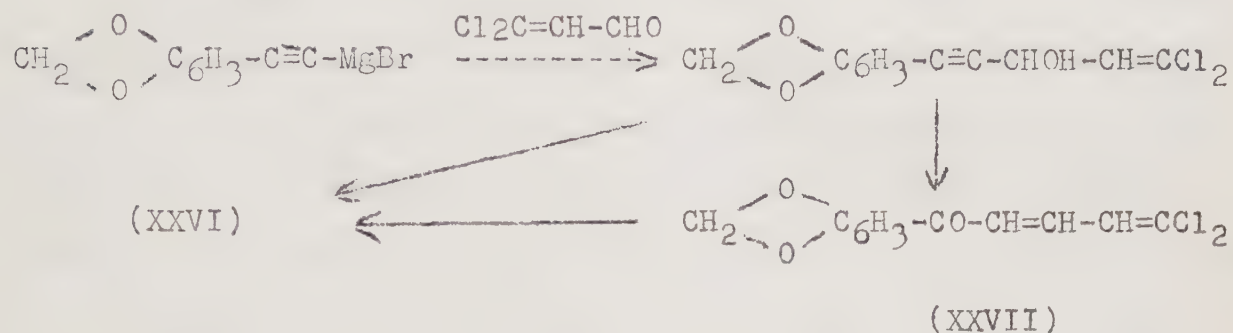
Nous avons préparé le carbinol (VI, $\text{R} = \text{CH}_2\text{-}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{-C}_6\text{H}_3$) en faisant réagir la β,β -dichloracroléine sur le magnésien du pipéronylacétylène. Le pipéronylacétylène a été préparé d'après la méthode de Lohaus (50). Le carbinol liquide obtenu n'a pu être distillé et nous l'avons purifié par chromatographie.

R	R-CO-CH=CH-CH=CCl ₂ (XXII)		DNP de (XXII) (a)	
	$\lambda_{\max}$	ϵ	$\lambda_{\max}$	ϵ
H	282 mμ	17000	386 mμ	33100
CH ₃	282	6700	390	28500
n-C ₄ H ₉	282	16600	390	36200
C ₆ H ₅	300	11900	393	34000
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	309,5	43300	401	36200
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	316	17100	400	46000
p-Br-C ₆ H ₄	307	31800	396	33000
	314	8200	398	42100
	299	22300	408	38300

(a) DNP = dinitro-2,4-phénylhydrazone. Spectres pris dans le chloroforme.

TABLÉAU II

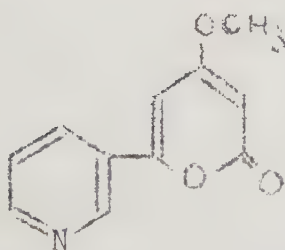
L'éluat après action d'un mélange des acides acétique, chlorhydrique et d'eau a donné la cétone (XXVII), F = 134-134°5 (83 %) et la paracotoïne, F = 149-149°5 (87 %) (litt., (30), F=150-151°).



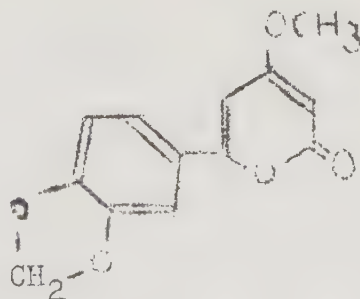
La cétone (XXVII) a été identifiée par son analyse, son maximum d'absorption dans l'ultra-violet (tableau II) ainsi que par l'analyse et le maximum d'absorption de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (tableau II).

La paracotoïne (XXVI) a été identifiée en outre par son maximum d'absorption (tableau III) et son analyse.

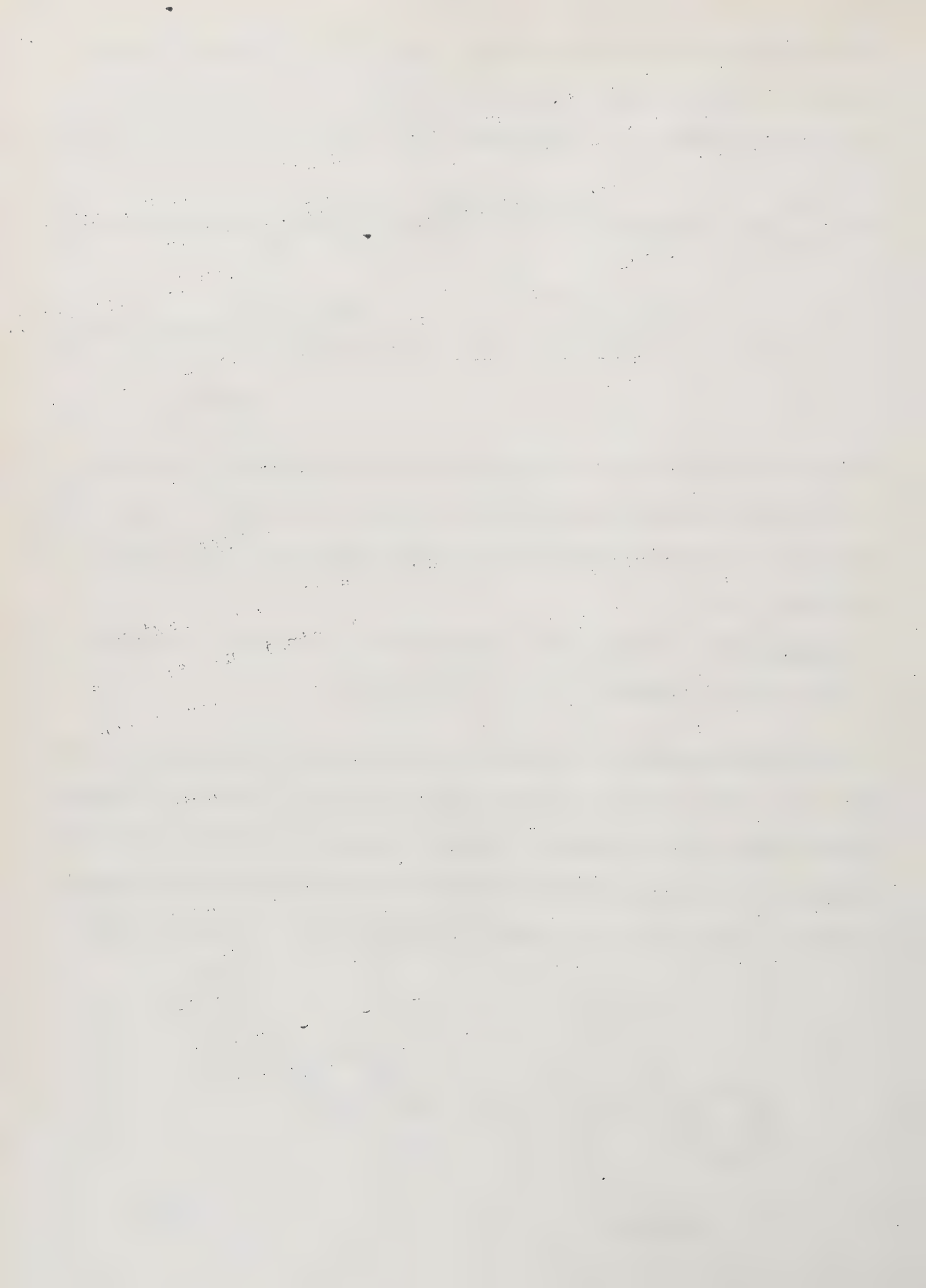
La phénylcoumaline et la paracotoïne sont deux des rares produits naturels identifiés à ce jour ayant le cycle α -pyrone. Récemment Mors, Gottlieb et Djerassi (45) ont extrait du bois de rose sud-américain (Genus Aniba) la méthoxy-4 (pyridyl-3')-6 α -pyrone ou anibine (XXVIII) et la méthoxy-4 pipéronyl-6 α -pyrone (XXIX).



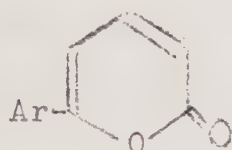
(XXVIII)



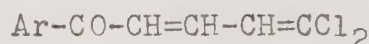
(XXIX)



Le bois de rose brésilien appartient à la famille des "Lauraceae" (Aniba Duckei), de même l'écorce de Coto et celle de paracoto ont été classées récemment comme "aniba coto" et "aniba paracoto". Ces quatre corps, (VIII), (XXVI), (XXVIII) et (XXIX), chimiquement apparentés, sont donc extraits de végétaux appartenant au groupe "aniba", ce qui laisse supposer une origine biogénétique commune. L'activité antibiotique probable de la phénylcoumaline avait été signalée par Jacobs (32) mais les résultats expérimentaux n'ont pas été publiés. Pour notre part nous avons fait essayer la phénylcoumaline et une série de phénylcoumalines (XXX) où Ar = p-CH₃-C₆H₄, p-CH₃O-C₆H₄, p-Br-C₆H₄, naphtyl, ainsi que la paracotoïne, du point de vue de leurs propriétés antibiotiques éventuelles.

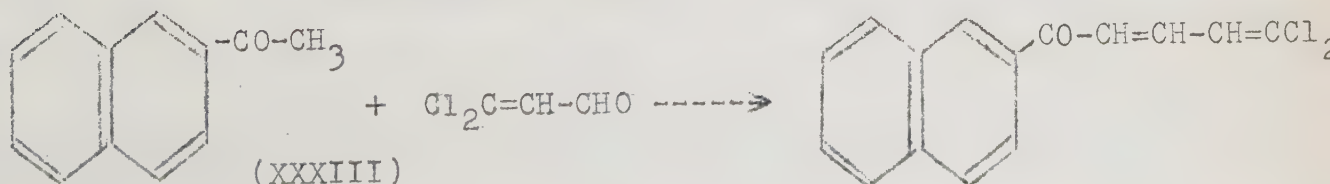
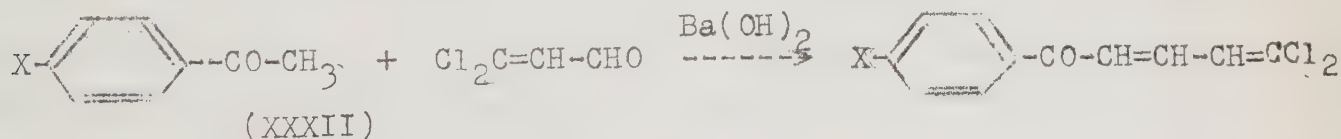


(XXX)



(XXXI)

Nous avons obtenu ces phénylcoumalines substituées en cyclisant en milieu acétique-chlorhydrique-eau les cétones (XXXI), elles-mêmes obtenues en condensant la β,β -dichloracroléine sur les acétophones substituées (XXXII) ou la méthyl naphtylcétone (XXXIII) en présence de baryte à 0°C.



Pour $X = H$ ou $X = Br$ nous avons pu effectuer la condensation en présence de soude mais les rendements sont faibles ; au contraire, en présence de baryte les rendements sont voisins de 50-60 % ; il est nécessaire de faire l'opération à froid dans l'alcool car au reflux la baryte attaque la dichloracroléine et il se dégage un gaz inflammable au contact de l'air, vraisemblablement du chloracétylène. Mme. Levas (1 b) avait déjà constaté que la soude réagissait avec la dichloracroléine suivant la réaction :



et elle supposait la formation intermédiaire de l'aldéhyde chloropropiolique inconnu.

Les cétones (XXXI) ont été caractérisées par leurs analyses, leurs spectres ultra-violet et ceux de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones (tableau II) et nous les avons cyclisées en α -pyrones très aisément avec des rendements voisins de 95 %.

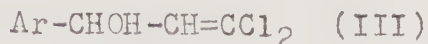
Les α -pyrones (XXX) ont été identifiées par leurs analyses et leurs spectres ultra-violet (tableau III).

Les essais biologiques (a) ont été faits sur les germes suivants :

Escherichia Coli, Proteus X 19, Staphylococcus aureus, Staphylococcus typhi, Candida albicans pour les α -pyrones (XXX) sauf la phénylcoumaline pour laquelle les essais ont été faits sur Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Staphylococcus cerevisiae et Candida albicans. Aucune des α -pyrones essayées ne s'est révélées suffisamment active pour avoir une utilisation pratique.

(a) Nous tenons à remercier très vivement Monsieur le Docteur Lamensans, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur qui a bien voulu faire effectuer ces essais.

Enfin il était intéressant d'étudier si la transposition allylique en milieu acide des carbinols (III) décrite par Nesmeyanov (4) se généralisait au cas d'un carbinol vinylogue. C'est pourquoi nous avons réduit la cétone (IX) en carbinol (XXXIV) par le borohydrure de potassium.



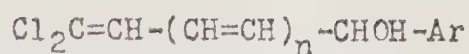
Par réduction du dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 (IX) nous avons obtenu une huile qui, traitée directement par le mélange des acides acétique, chlorhydrique et d'eau, a donné l'acide cinnanylidène acétique, caractérisé par le point de fusion mélangé avec un échantillon authentique, $F = 165^\circ$ (litt., (46), $F = 165^\circ$).

La transposition allylique des carbinols aryl β,β -dichlorovinyliques semble être généralisable aux carbinols β,β -dichlorobuta-diéniques. Mais la réduction de la cétone (IX) par le borohydrure de potassium s'étant avérée difficile, nous nous sommes attachés à préparer quelques aldéhydes (XXXV) (chapitre IV) qui permettent d'obtenir les carbinols homologues (XXXVI) de ceux étudiés par Nesmeyanov.



(XXXV)

Ar



(XXXVI)



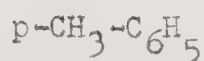
λ_{max}

ϵ



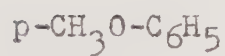
332 mμ

14700



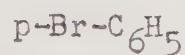
342

16250



352

19700



338

19100



350

4600



354

19200

TABUREAU III

PARTIE EXPERIMENTALE.

Remarque I : L'exposé est divisé en deux parties :

A) transposition des carbinols acétyléniques β, β -dichloro-vinylques en milieu acétique-chlorhydrique.

B) synthèse de quelques cétones α, δ -dichlorobutadiéniques par condensation et cyclisation en α -pyrones.

Remarque II : Le dichloro-1,1 nonène-1 yne-4 ol-3 est décrit au chapitre I.

Remarque III : Tous les spectres ultra-violet ont été étudiés en solution dans l'alcool sauf pour les dinitro-2,4 phénylhydrazones étudiées dans le chloroforme.

-- A --

Dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3' (VI, R = C₆H₅)

Dans une solution de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 15,6 g de magnésium et 70 g. de bromure d'éthyle, on ajoute en 1 heure 65 g de phénylacétylène, le milieu étant refroidi par un bain glacé. On fait refluer pendant 1,5 heure en maintenant une bonne agitation puis, le milieu étant refroidi à 0°C, on ajoute en 1,25 heure 40 g de dichloracroléine et agite encore 2 heures. On hydrolyse au moyen d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium décante la couche étherée, extrait les eaux mères à l'éther et sèche

les extraits sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation de l'éther on recueille 53,5 g de dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3, F = 65° (de l'éther de pétrole, Eb=60-80°).

Analyse :

$C_{11}H_8OCl_2$	calc. % :	C 58,18	H 3,55
	tr. :	58,05	3,61

Dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 (IX)

On chauffe à reflux pendant 15 minutes 2 g. de dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 dissous dans 40 cm³ d'acide acétique pur en présence de 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1 cm³ d'eau .

On jette dans l'eau, extrait à l'éther puis sèche sur sulfate de sodium anhydre.

Après évaporation de l'éther on obtient 1,90 g de cristaux (95 %) qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°), on obtient sous forme de longues aiguilles jaunes la dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5, F = 75-76°.

Analyse :

$C_{11}H_8OCl_2$	calc. % :	C 58,18	H 3,55	Cl 31,23
	tr. :	57,92	3,53	31,57

$n_D^{20} = 300 \text{ mp}$; $\epsilon = 11900$
max

On obtient facilement la dinitro-2,4 phénylhydrazone qu'on chromatographie sur alumine dans le benzène et recristallise dans le benzène. Aiguilles rouges, F = 184°.

Analyse :

$C_{17}H_{12}O_4N_4Cl_2$, calc. % : C 50,14 H 2,97 N 13,97
tr. : 50,00 3,05 13,98

$\lambda_{max} = 393 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 34000$

Phényl-6 pyrone-2 (α -phénylcoumaline) (VIII)

a) A partir du dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3

On chauffe à reflux pendant 16,5 heures 4 g du carbinol ci-dessus dissous dans 80 cm³ d'acide acétique pur contenant 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 cm³ d'eau.

On jette dans l'eau, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre.

On évapore l'éther et recueille 2,21 g (77 %) de cristaux qui par recristallisation dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°) donnent de longues aiguilles blanches, F = 65-66°.

En mélangeant ces cristaux avec le carbinol de départ, on observe la fusion à température ordinaire.

Analyse :

$C_{11}H_8O_2$, calc. % : C 76,73 H 4,77
tr. : 76,32 4,77

$\lambda_{max} = 332 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 14700$.

b) A partir de la dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5

2 g de cétone sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique pur contenant 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1 cm³ d'eau et sont portés au reflux pendant 16,5 heures.

On jette dans l'eau, extrait à l'éther, sèche et évapore l'éther; on obtient 1,11 g (73 %) de cristaux qui par recristallisation dans

l'éther de pétrole (Fb = 35-70°) donnent de longues aiguilles blanches, F = 66° ; mélangé à l'échantillon précédent, F = 66° ; mélangé au produit de départ on observe un abaissement du point de fusion de 18°.

c) A partir de l'acide phényl-5 pentène-2 yne-4 oïque.

162 mg. de l'acide préparé au chapitre III sont chauffés à 100°C, d'après Jacobs (32), avec 2,4 g d'acide acétique glacial et 2,4g. d'acide sulfurique concentré pendant trois heures puis laissés une nuit à la température ordinaire.

On jette dans l'eau, extrait à l'éther et sèche ; après évaporation de l'éther il vient un résidu huileux qu'on extrait à l'éther de pétrole (Fb = 35-70°) bouillant. L'éther de pétrole est chassé et on obtient 126 mg (78%) de cristaux blancs, F = 65°, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique de phénylcoumaline.

Acide cinnamylidène acétique

1,23 g de dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 dissous dans 30 cm³ de méthanol contenant 52 mg. de borohydrure de potassium sont agités pendant 30 minutes ; on jette alors dans l'eau, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est évaporé et on recueille 1,19 g d'une huile non cristallisée.

Le résidu est dissous dans un mélange de 20 cm³ d'acide acétique, 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 3 cm³ d'eau et porté au reflux pendant 30 minutes. On ajoute de l'eau, extrait et sèche la fraction organique. L'éther est évaporé et on recueille un résidu cristallisé (233 mg ; 25 % compté sur la cétone de départ),

F = 164-165° (litt. (46), F = 165°) non abaissé par le mélange avec un échantillon authentique préparé d'après la méthode de Hickinbottom (47).

Dichloro-1,1 pentène-1 yne-4 ol-3 (VI, R = H)

Le bromure d'éthynylmagnésium est préparé d'après la méthode de Jones, Skattebol et Whiting (48).

Le bromure d'éthyle magnésium est préparé en atmosphère d'azote à partir de 19,4 g de magnésium et 87 g de bromure d'éthyle en solution dans le tétrahydrofurane (250 cm³). On prépare en outre dans un ballon à 3 cols de 2 litres une solution saturée d'acétylène dans 400 cm³ de tétrahydrofurane. Sans interrompre le courant d'acétylène on ajoute à température ordinaire très lentement la solution de bromure d'éthyle magnésium, en attendant après chaque addition la cessation de tout dégagement d'éthane. La solution doit rester parfaitement limpide et s'il se forme des cristaux on ajoute du tétrahydrofurane (nous avons dû en ajouter 450 cm³).

L'addition dans ces conditions a été faite en 5,5 heures.

Dans la solution magnésienne refroidie par un bain glacé on ajoute 50 g de dichloracroléine en 1,5 heure et agite encore pendant une nuit. Après hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extraction, séchage et évaporation de l'éther on distille 48,5 g (80,5 %) du carbinol attendu, F_{0,1} = 44-45°, n_D²¹ = 1,5070.

Analyse :

C ₅ H ₄ O Cl ₂ ,	calc. % :	C 39,77	H 2,67
	tr. :	39,78	3,06

Dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 (XXIV)

3 g de dichloro-1,1 pentène-1 yne-4 ol-3 dissous dans 60 cm³ d'acide acétique pur contenant 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 cm³ d'eau sont chauffés à reflux pendant 2,5 heures. On jette dans l'eau, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et distille 2,3 g (77 %) d'un liquide jaune à odeur piquante, légèrement lacrymogène, $n_{D,07} = 47^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5666$.

Analyse :

$C_5H_4OCl_2$,	calc. % :	C 39,77	H 2,67
	tr. :	40,09	2,94

$\lambda_{max} = 282 \text{ m}\mu$; $\bar{\epsilon} = 17\ 000$

L'aldéhyde authentique préparé au chapitre IV a un indice de réfraction légèrement supérieur, $n_D^{20} = 1,5878$, ce qui semble montrer la présence de traces de carbinol inchangé. Cependant le produit obtenu donne 80 % de semi-carbazone authentique et on peut admettre qu'il est sensiblement pur.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est obtenue sous forme de cristaux rouge foncé qu'on chromatographie et recristallise dans le benzène $F = 175^{\circ}$

Analyse :

$C_{11}H_8N_4O_4Cl_2$,	calc. % :	C 39,90	H 2,43	N 16,92
	tr. :	39,58	2,36	16,95

$\lambda_{max} = 386 \text{ m}\mu$; $\bar{\epsilon} = 33\ 100$

La semi-carbazone obtenue sous forme de paillottes blanches est

recristallisée dans le méthanol, $F = 192^{\circ}$ (décomposition).

Analyse :

$C_6H_7O N_3Cl_2$	calc. % :	C 34,63	H 3,39	N 20,20
	tr. :	34,80	3,44	20,27

$\lambda_{\max} = 305 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 49\,700$

Dichloro-1,1 pentadiène-1,3 oïque (XXV)

a) par oxydation du dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5

531 mg de l'aldéhyde précédent sont dissous dans une solution alcoolique de 1,24 g de nitrate d'argent, on ajoute 10,8 cm³ de soude N puis laisse en contact pendant 14 heures.

Au bout de ce temps on filtre le précipité d'argent et neutralise l'excès de soude par un courant de CO₂. On évapore l'alcool, acidifie avec de l'acide chlorhydrique 2N et extrait la fraction organique à l'éther. L'extrait éthéré est agité avec une solution saturée de bicarbonate de sodium ; la couche bicarbonatée est acidifiée puis extraite à l'éther. Après séchage on évapore l'éther et recueille 188 mg (34%) de l'acide attendu, qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°), $F = 124^{\circ}$, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé ci-dessous.

b) à partir de la dichloracroléine

Dans un ballon à 3 cols de 250 cm³ on place 5,32 g de zinc en lamelles. On ajoute peu à peu un mélange de 10 g de dichloracroléine et 10,95 g. de bromoacétate d'éthyle dissous dans 10 cm³ de benzène anhydre. On agite encore 30 minutes puis hydrolyse avec 50 cm³ d'acide sulfurique 10 %. L'extrait benzénique est lavé avec de l'acide sulfurique 5 %, du carbonate de sodium 10 % puis de

l'eau. On sèche sur sulfate de sodium, évapore à l'éther et distille 6,71 g (39,4 %) d'hydroxyester, $E_{12} = 133^\circ$, $n_D^{20} = 1,4796$.

Le spectre infra-rouge de ce produit montre une forte bande à 3500 cm^{-1} caractéristique de la fonction alcool.

L'hydroxyester est déshydraté de la façon suivante :

5,19 g du produit sont mélangés à 2 g. de pyridine, on ajoute goutte à goutte 3,05 g de chlorure de thionyle. Après addition, on chauffe pendant 3 heures jusqu'à complet dégagement de SO_2 .

On reprend alors par l'eau et extrait à l'éther, lave, sèche et évapore l'éther. On distille 3,97 g (83,8 %), $E_{13} = 118-119^\circ$, $n_D^{21} = 1,5012$.

2,92 g de l'ester diénique sont saponifiés avec 0,96 g de potasse dissoute dans 20 cm³ de méthanol qu'on porte à l'ébullition pendant 2 heures. On reprend alors par l'eau, extrait la fraction organique à l'éther puis extrait la fraction acide avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Le bicarbonate est acidifié et on obtient 0,99 g de cristaux (38,7 %). On recristallise dans l'éther de pétrole ($E_b = 35-70^\circ$) et on obtient des aiguilles blanches, $F = 123^\circ 5-124^\circ 5$.

La fraction neutre est remise à nouveau en présence de potasse et on extrait à nouveau 225 mg d'acide, ce qui porte le rendement à 48,5 %.

Analyse :

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$,	calc. % :	C 35,96	H 2,41
	tr. :	36,07	2,65

$\lambda_{\text{max}} = 277,5\text{ m}\mu$; $\epsilon = 26\ 400$

Dibromo-1,1 hexène-1 yne-4 ol-3 (VI, R = CH₃)

a) Propyne. On fait tomber goutte à goutte 130 g de dibromo propane-1,2 dans une solution bouillante de potasse (100 g) dans le butanol (200 g). Un bon réfrigérant à eau et un réfrigérant rempli d'un mélange glace sel sont placés au-dessus du ballon de réaction afin de condenser le bromo-1 propène.

b) dichloro-1,1 hexène-1 yne-4 ol-3

Dans une solution de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 41,5 g. de bromure d'éthyle et 9,3 g de magnésium dans le tétrahydrofuranne, refroidie à -20°C, on envoie un lent courant de propyne jusqu'à ce que la solution soit saturée. On laisse alors le milieu revenir à la température ambiante puis porte à l'ébullition pour bien dégazer la solution puis envoie à nouveau un courant de propyne. Lorsqu'il semble que le propyne n'est plus absorbé on refroidit le milieu réactionnel à 0°C. et ajoute en deux heures 38,5 g de dichloracroléine dissoute dans le tétrahydrofuranne. On agite encore deux heures puis hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On décante, extrait, sèche sur carbonate de potassium et distille 40,5 g. (80 %) d'un liquide incolore, E₂ = 98° ; n_D^{22°5} = 1,5126.

Analyse :

C ₆ H ₅ Cl ₂	calc. % :	C 43,67	H 3,66
	tr. :	43,46	3,87

Dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 (XXII, R = CH₃)

4 g du carbinol ci-dessus sont dissous dans une solution de 100 cm³ d'acide acétique, 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et

1 cm³ d'eau puis sont portés au reflux pendant 50 minutes. On jette dans l'eau, extrait et sèche sur sulfate de sodium. Par distillation on obtient 1,31 g de dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 (32,6 %), $F_1 = 83^\circ$; $n_D^{22} = 1,5650$, donnant une dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F = 193^\circ$ (mélangé ou non à un échantillon authentique préparé au chapitre I) et une semi-carbazone, $F = 179-180^\circ$ (mélangé ou non à un échantillon authentique).

Dichloro-1,1 nonadiène-1,3 one-5 (XXII, R = n-C₄H₉)

La préparation du dichloro-1,1 nonène-1 yne-4 ol-3 a été décrite au chapitre I. On fait bouillir 2,5 heures une solution du carbinol (46,5 g) d'acide chlorhydrique concentré (40 cm³) et d'eau (20 cm³) dans l'acide acétique (400 cm³). On jette dans l'eau, extrait, sèche, sur sulfate de sodium et distille 43,5 g ;

$F_{0,5} = 85-89^\circ$. 500 mg du distillat mis en présence du réactif dinitro-2,4 phénylhydrazine donnent 350 mg du dérivé qu'on chromatographie sur alumine dans le benzène ; on obtient des cristaux rouges, $F = 163^\circ$.

Analyse :

$C_{15}H_{16}N_4O_4Cl_2$, calc. % :	C 46,55	H 4,16	N 14,47	Cl 18,31
tr. :	46,82	3,90	13,84	17,66

$\lambda_{max} = 390 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 36 \text{ 200}$.

La fraction liquide, $F_{0,05} = 85-89^\circ$, contient donc 20,5 % de dichloro-1,1 nonadiène-1,3 one-5.

Le mélange n'a pu être fractionné. Nous l'avons résolu en séparant la cétone par le réactif T de Girard (49).

11,9 g du mélange sont dissous dans 360 cm³ d'éthanol absolu contenant en solution 14,3 g du réactif T et 1,4 cm³ d'acide acétique. On refroidit la solution et on précipite le dérivé en jetant dans

1800 cm³ d'eau glacée contenant 2,3 cm³ de soude N/10. Cette solution est extraite à l'éther puis la phase aqueuse est acidifiée à l'aide de 1,8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et est abandonnée une nuit à température ordinaire. On l'extrait alors à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille 1,1 g. d'un liquide jaune, $E_{0,125} = 76-77^\circ$; $n_D^{25} = 1,5400$.

Analyse :

$C_9H_{12}OCl_2$,	Calc. % :	C	52,19	H	5,84
	tr.	:	51,88		5,73

$\lambda_{max} = 282 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16 \ 600$.

Tétrachloro-1,1,8,8, octadiène-1,7 yne-4 diol-3,6 (XXIII)

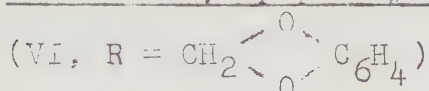
Le dibromure d'acétylènemagnésium est préparé d'après Mindner et Weedon (55). On ajoute dans une solution de bromure d'éthyle magnésium, préparée dans l'éther à partir de 11,7 g de magnésium et 52,3 g. de bromure d'éthyle, 500 cm³ de benzène anhydre et distille l'éther. Quand la température des vapeurs atteint 75-80° on refroidit le milieu par un bain de glace puis sature la solution par un bon courant d'acétylène purifié par passage dans un piège à -70°C puis dans de l'acide sulfurique. Après 3 heures de saturation on ajoute en 1,5 heure 30 g. de dichloracroléine dissous dans 150 cm³ de benzène anhydre et agite encore pendant deux heures. On hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait la phase organique et sèche sur carbonate de potassium. Les solvants sont évaporés et on obtient 21,5 g (61 %) de glycol cristallisé qu'on recristallise dans le benzène ; cristaux blancs, $F = 134-135^\circ$.

Analyse : $C_8H_6O_2Cl_4$,	Calc. % :	C	34,69	H	2,18
	tr.	:	34,77		2,61

On fait refluer 3,5 heures 3 g du glycol ci-dessus avec 60 cm³ l'acide acétique pur, 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 cm³ d'eau. La fraction neutre (2,79 g) est partiellement résinifiée.

On la chromatographie sur alumine et dans le benzène et obtient des cristaux blancs, F = 133-134°, non abaissé par mélange avec un échantillon du glycol préparé ci-dessus.

Dichloro-1,1 pipéronyl-5 pentène-1 yne-4 ol-3



Le pipéronylacétylène est préparé d'après Lohaus (50 a).

A une solution de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 3,88 g de magnésium et de 17,5 g de bromure d'éthyle, on ajoute à 0°C 23,5 g de pipéronylacétylène. Après l'addition on chauffe à reflux pendant 1,5 heure ; il se sépare une huile rouge. On ajoute alors, à 0°C, en 1 heure, 20 g de dichloro-ocléine dissous dans l'éther puis agite encore 3 heures.

On décante la couche organique, extrait la phase aqueuse à l'éther et sèche les extraits organiques sur carbonate de potassium. Après évaporation des solvants il reste un résidu liquide de 41,4 g ; celui-ci quand on essaie de le distiller se résinifie complètement. On sépare alors les différents constituants du mélange par chromatographie sur alumine et dans le benzène. L'opération effectuée sur 36 g d'huile brute a permis de séparer :

a) une tête de 14,5 g d'un liquide ayant une forte odeur, qui donne un précipité d'acétylure d'argent et qui après distillation, $F_{0,07} = 45^\circ$; $n_D^{21} = 1,5808$, est identifié au pipéronyl-

acétylène (litt., (50 b), $E_{20} = 118-125^\circ$)

b) plusieurs fractions huileuses jaunes dont les indices croissent de 1,6032 (20°) à 1,6080 (20°). Leur poids total est de 14,9 g. L'huile ainsi séparée est utilisée telle quelle dans la suite des opérations, elle est constituée du carbinol cherché sensiblement pur ainsi que le montre le rendement élevé obtenu lors de son isomérisation ; le rendement calculé sur la quantité de pipéronylacétylène non récupéré, soit 9 g, est alors de 88,8%.

Dichloro-1,1 pipéronyl-5 pentadiène-1,2 one 5 (XXVII)

2,72 g du carbinol brut précédent ($n_D^{20} = 1,6051$) dissous dans 100 cm³ d'acide acétique pur contenant 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1 cm³ d'eau sont portés au reflux pendant 25 minutes. On jette alors dans l'eau, extrait à l'éther, lave et sèche sur sulfate de sodium. L'éther est évaporé et on obtient 2,3 g. de cristaux (83%) qu'on recristallise dans le benzène sous forme d'aiguilles jaunes, $F = 134-134,5^\circ$.

Analyse :

$C_{12}H_8O_3Cl_2$	calc. % :	C 53,16	H 2,97
	tr. :	53,11	2,89

$\lambda_{max} = 299 \text{ m}\mu$; $\bar{\epsilon} = 22 \text{ 300}$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite aisément on la purifie par chromatographie sur alumine dans le benzène et par recristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux rouge foncé $F = 183,5-184^\circ$.

Analyse :

$C_{18}H_{12}O_6N_4Cl_2$	Calc. % :	C 47,91	H 2,68	N 12,41
	tr. :	48,41	2,73	12,26

$$\lambda_{\max} = 408 \text{ m}\mu ; \epsilon = 38\,300$$

Pipéronyl-6 pyrone-2 (paracotoïne) (XXVI)

a) à partir du dichloro-1,1 pipéronyl-5 pentène-1 yne-4 ol-3.
On fait bouillir 18,5 heures le carbinol ci-dessus (1,72 g) dissous dans l'acide acétique pur (125 cm³), l'acide chlorhydrique concentré (1,5 cm³) et l'eau (1,5 cm³). On sépare comme à l'accoutumée et recueille 1,184 g (87 %) de cristaux jaunes qu'on chromatographie sur alumine dans le benzène et recristallise plusieurs fois dans le benzène. On obtient des paillettes jaunes, F = 149-149°5 (litt., (30), F = 150-151°).

Analyse :

C ₁₂ H ₈ O ₄ ,	calc. % :	C	66,67	H	3,73
	tr. :		66,68		3,70

$$\lambda = 354 \text{ m}\mu ; \epsilon = 19200$$

b) à partir du dichloro-1,1 pipéronyl-5 pentadiène-1 yne-5
On fait refluer 21 heures la cétone (0,3 g) dans l'acide acétique pur (50 cm³), l'acide chlorhydrique concentré (1 cm³) et l'eau (1 cm³). On sépare 0,185 g (75 %) de cristaux, F = 149°, non abaissé par mélange avec l'échantillon ci-dessus.

Dichloro-1,1 (cyclohexényl-1')-5 pentène-1 yne-4 ol-3



L'éthynyl-1 cyclohexène est préparé d'après la méthode de Hamlet, Henbest et Jones (54).

Dans une solution de bromure d'éthyle magnésium, préparée à partir de 15,6 g. de magnésium et 70 g de bromure d'éthyle, on ajoute en 1 heure, à 0°C. / ^{68 g} d'éthynyl-1 cyclohexène dissous dans

l'éther. Il se sépare un abondant précipité blanc. On porte ensuite au reflux pendant 2 heures. On ajoute en 2 heures 41 g de dichloracroléine dissous dans l'éther puis agite encore 1 heure. On hydrolyse à la manière habituelle et sépare 47,5 g de carbinol (63 %), $E_{0,05} = 129^\circ$; $n_D^{18} = 1,5577$.

Analyse :

$C_{11}H_{12}OCl_2$, calc. % :	C	57,16	H	5,235
tr. :		57,80		5,64

Action du mélange des acides acétique, chlorhydrique et de l'eau sur le dichloro-1,1 (cyclohexényl-1')-5 pentène-1 yne-4 ol-3.

On fait bouillir 20 minutes 11,6 g du carbinol, 235 cm³ d'acide acétique, 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 6 cm³ d'eau.

Le mélange brunit rapidement. On sépare une fraction neutre (10g) qui cristallise à 0°C. Par distillation on obtient une fraction cristallisée, F = 43-45°, qu'on chromatographie sur alumine dans le benzène et recristallise dans le méthanol, F = 48-49°.

Analyse : tr. % : C 52,89 H 5,18 Cl 42,30.

-- B --

Dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5. (XXXI, Ar = C_6H_5)

Dans un ballon à 3 cols de 250 cm³, muni d'un agitateur, on introduit 9,4 g d'acétophénone dissous dans 75 cm³ d'éthanol et 8 g de baryte octahydrate. Dans la suspension, refroidie par un bain glacé et vigoureusement agitée, on ajoute goutte à goutte en 3 heures 10 g de dichloracroléine dissous dans 20 cm³ d'alcool. Après l'addition, on agite pendant 3 heures à 0°C puis on neutralise avec de l'acide sulfurique 2N, ajoute de l'eau et sature de chlorure de sodium. La solution est extraite à l'éther et on sèche l'extrait sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther il reste un résidu cristallisé de 12 g (66,5 %). On purifie un échantillon par chromatographie sur alumine dans le benzène puis recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°) ce qui donne des cristaux jaunes, F = 75°, non abaissé par mélange avec un échantillon préparé ci-dessus.

Dichloro-1,1 paratolyl⁻⁵ pentadiène-1,3 one-5 (XXXI, Ar = p-CH₃-C₆H₅)

10,7 g de paraméthylacétophénone sont dissous dans 75 cm³ d'éthanol contenant en suspension 10 g de baryte. On ajoute en 4 heures dans le milieu refroidi par un bain glacé, 10 g. de dichloracroléine dissous dans 25 cm³ d'éthanol et agite encore une nuit. Après l'extraction habituelle on obtient un résidu partiellement cristallisé qu'on recristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (Eb = 60-80°) ; on obtient 8,5 g. (44,5 %), cristaux jaunes, F = 98-99°.

Analyse :

$C_{12}H_{10}OCl_2$, calc. % : C 59,77 H 4,18
tr. : 60,07 4,49

$\lambda_{max} = 309,5 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 43\ 300$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite sous forme de cristaux rouges qu'on chromatographie dans le benzène sur alumine et recristallise dans le benzène, F = 187°.

Analyse :

$C_{18}H_{14}O_4N_4Cl_2$, calc. % : C 51,37 H 3,35 N 13,30
tr. : 50,96 3,31 13,78

$\lambda_{max} = 401 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 36\ 200$

Paratolyl-6 ox-pyrone (XXX, Ar = p-CH₃-C₆H₅)

On fait bouillir 21,5 heures la cétone ci-dessus (1,426 g) dans l'acide acétique (100 cm³), l'acide chlorhydrique (1,5 cm³) et l'eau (1,5 cm³). On jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave la solution étherée et sèche sur sulfate de sodium. On évapore l'éther et obtient 1,023 g (98 %) de cristaux qu'on recristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole (Fb = 60-80°), F = 104°5-106°.

Analyse :

$C_{12}H_{10}O_2$, calc. % : C 77,40 H 5,41
tr. : 77,41 5,48

$\lambda_{max} = 342 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16\ 250$

Dichloro-1,1 p-méthoxyphényl-5 pentadiène-1,3 one-5

(XXXI, Ar = p-CH₃O-C₆H₅)

A partir de 12 g de paraméthoxy acétophénone et 10 g. de dichloracroléine en opérant à la manière habituelle on a obtenu un ré-

sidu partiellement cristallisé ; celui-ci après plusieurs recristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (Fb = 35-55°) a donné 11,5 g (56 %) de paillettes jaunes, F = 117-118°.

Analyse :

$C_{12}H_{10}OCl_2$, calc. % : C 56,05 H 3,92
tr. : 56,47 4,32

$\lambda_{max} = 316 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17\ 100$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est chromatographiée sur alumine dans le benzène et recristallisée dans le benzène, on obtient des cristaux rouges, F = 177-177°5.

Analyse :

$C_{18}H_{14}O_5N_4Cl_2$, calc. % : N 12,81
tr. : 12,57

$\lambda_{max} = 400 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 46\ 000$

p-méthoxyphényl-6 α -pyrone (XXX, Ar = p-CH₃O-C₆H₅)

On fait bouillir 21 heures 1,8 g. de la cétone ci-dessus dans l'acide acétique (100 cm³), l'acide chlorhydrique (2 cm³) et l'eau (2 cm³). On extrait à la manière habituelle et obtient 1,27 g (89,5 %) de cristaux qu'on recristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole (Fb = 35-55°), F = 96-97°

Analyse :

$C_{12}H_{10}O_3$, calc. % : C 71,28 H 4,99
tr. : 71,43 4,96

$\lambda_{max} = 352 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 19\ 700$

Dichloro-1,1 p-bromophényl-5 pentadiène-1,3 one-5

(XXXI, Ar = p-Br-C₆H₅)

En opérant à la manière habituelle on obtient à partir de 16 g. de parabromo acétophénone et 10 g de dichloracroléine, un résidu cristallisé qui donne par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (Fb = 35-55°) 16,3 g. de paillettes jaunes, F = 130°5-131°5.

Analyse :

$C_{11}H_7OCl_2Br$,	calc. % :	C	43,18	H	2,35
	tr.		42,47		2,51

$\lambda_{max} = 307 m\mu$; $\epsilon = 31\ 800$.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est chromatographiée sur alumine dans le benzène puis recristallisée dans le benzène, F = 182-183°.

Analyse :

$C_{17}H_{11}O_4N_4Cl_2$,	calc. % :	C	42,89	H	2,28	N	11,52
	tr.		43,21		2,36		11,56

$\lambda_{max} = 396 m\mu$; $\epsilon = 33\ 000$

p-bromophényl-6 α -pyrone (XXX, Ar = p-Br-C₆H₅)

On fait refluer 20 heures 1,83 g de la cétone précédente dans l'acide acétique pur (100 cm³), l'acide chlorhydrique concentré (2 cm³) et l'eau (1 cm³). On obtient alors 1,44 g de cristaux (94 %) qu'on recristallise dans le benzène et l'éther de pétrole (Fb = 35-55°) et qui donnent des aiguilles blanches, F = 87-88°.

Analyse :

$C_{11}H_7O_2Br$,	calc. % :	C	52,62	H	2,81
	tr.		52,30		2,79

$\lambda_{max} = 338 m\mu$; $\epsilon = 19100$

Dichloro-1,1 (naphtyl-2')-5 pentadiène-1,3 one-5 (XLXI. Ar=



A partir de 13,6 g. de méthyl-naphtyl cétone et 10 g. de dichloro-

croléine on a obtenu un résidu cristallisé de 17 g qu'on recristallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (Fb=35-55°) On a ainsi séparé 5,5 g (24,8 %) de cristaux jaunes, F=122°5-123°.

Analyse :

$C_{15}H_{10}OCl_2$	, calc. % :	C 65,00	H 3,63
	tr. :	65,07	3,81

$\lambda_{max} = 314 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 8 \ 200$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est chromatographiée sur alumine dans le benzène et recristallisée dans le benzène, F = 216°.

Analyse :	$C_{21}H_{14}O_4N_4Cl_2$	, calc. % :	N 12,25
		tr. :	12,10

$\lambda_{max} = 398 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 42 \ 100$

Naphtyl-6  -pyrone (XXX, Ar =)

On fait bouillir 18 heures 1,23 g de la cétone dans 100 cm³ d'acide acétique pur contenant 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1,5 cm³ d'eau. On sépare 0,97 g (98%) de cristaux qu'on recristallise dans le benzène et l'éther de pétrole (Fb = 35-55°). On obtient des cristaux jaunes, F = 133°5-134°5.

Analyse :

$C_{15}H_{10}O_2$	, calc. % :	C 81,06	H 4,54
	tr. :	81,03	4,40

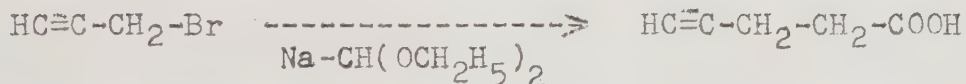
C H A P I T R E I I I

Préparation d'acides α -éthyléniques χ -acétyléniques à
partir de carbinols acétyléniques β, β -dichlorovinylés.

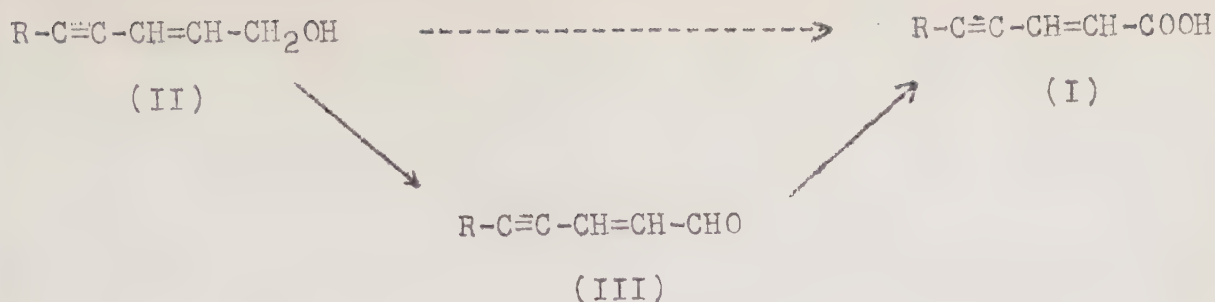
Il existe peu de synthèses d'acides χ -acétyléniques ;
Raphaël (58) en décrit deux dont une seulement peut conduire aux
acides α -éthyléniques χ -acétyléniques (I) dont nous nous
proposons de faire la synthèse.



La première est la méthode classique de préparation des acides
 χ -acétyléniques qui consiste à condenser un halogénure α -acé-
tylénique sur un dérivé du malonate d'éthyle sodé ou sur un
dérivé de l'acétoacétate d'éthyle sodé :



La deuxième méthode est la préparation classiques des acides
 α -éthyléniques χ -acétyléniques (I), mise au point par l'école
anglaise de Sir Ian Heilbron, qui consiste à oxyder l'alcool pri-
maire (II) correspondant.



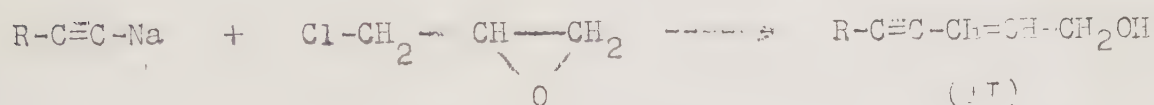
L'oxydation peut se faire en deux étapes, d'abord oxydation de l'alcool (II) en aldéhyde (III) par l'anhydride chromique ou le bioxyde de manganèse, puis oxydation de (III) en acide (I) par l'oxyde d'argent. La technique consiste à ajouter à une solution dans l'acétone de l'alcool (II), une solution d'anhydride chromique, d'acide sulfurique concentré et d'eau, la température du milieu étant maintenue aux environs de 20°C. Les rendements en acide (I) sont généralement moyens ; dans le tableau I sont réunis quelques rendements obtenus par la méthode d'oxydation des carbinols primaires.

R	rendement en (I)	références
H	58,5 %	(53)
CH ₃	25	(52)
n-C ₄ H ₉	21	(51)
C ₆ H ₅	38	(32)

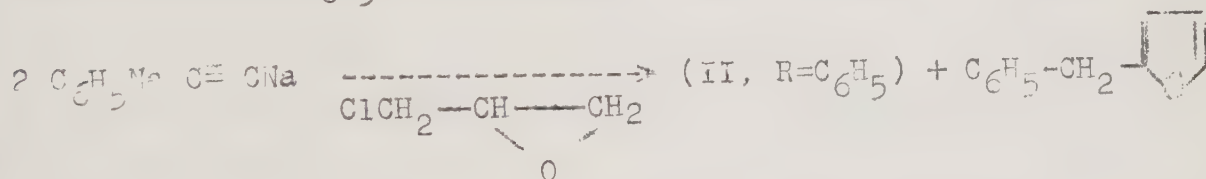
TABLFAU I

L'obtention des carbinols primaires(II) a été tout particulièrement étudiée par l'école anglaise et on peut distinguer deux grandes méthodes de préparation :

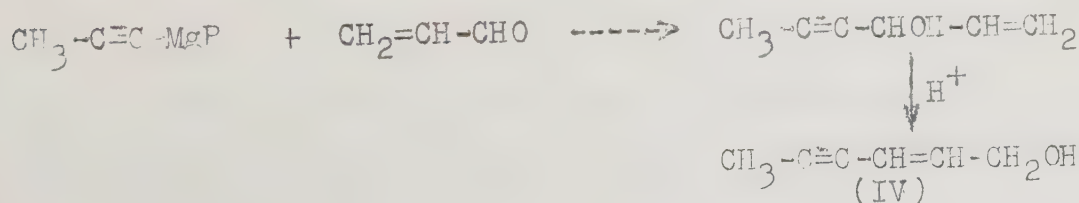
a) réaction du dérivé sodé d'un acétylénique vrai sur l'épichlorhydrine dans l'ammoniac liquide, méthode utilisée par Haynes, Heilbron, Jones et Sondheimer (53) pour préparer le pentène-2 yne-4 ol-1 (II, R = H), le phényl-5 pentène-2 yne-4 ol-1 (II, R = C₆H₅) et le nonène-2 yne-4 ol-1 (II, R = n-C₄H₉).



Les rendements en (II) peuvent être abaissés dans de fortes proportions par des réactions secondaires, ainsi Haynes et ses collaborateurs (53) préparent le carbinol (II, R = C₆H₅) avec un rendement d'environ 30 % ; récemment Jacobs, Dankner et Dankner (32) ont repris la réaction et montré qu'à côté des 37 % de carbinol (II, R = C₆H₅) se formaient 35 % de benzyl-5 furanne.

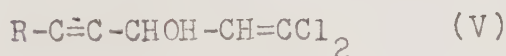


b) réaction d'un organomagnésien acétylénique sur un aldéhyde, puis transposition allylique en milieu acide du carbinol secondaire obtenu. Allan, Jones et Whiting ont préparé par cette voie l'hexène-2 yne-4 ol-1 (IV) par exemple.



Les carbinols (II) sont donc assez facilement accessibles et cette méthode de préparation des acides énynoïques est fort précieuse.

Il nous a semblé intéressant d'essayer d'obtenir des acides α -éthyléniques γ -acétyléniques (I) à partir des carbinols acétyléniques β,β -dichlorovinylés (II) dont nous avons étudié quelques réactions au chapitre II.

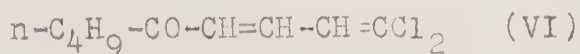


L'action du mélange des acides acétique et chlorhydrique et d'eau ne nous ayant pas donné les acides (I) nous nous sommes adressés à d'autres agents acides ; à savoir l'acide chlorhydrique dans l'acétone et l'acide sulfurique en solution alcoolique.

Les essais ont été effectués sur le dichloro-1,1 nonène-1 yne-4 ol-3 (V, R = n-C₄H₉) ; l'acide cherché, le nonène-2 yne-4 oïque (I, R = n-C₄H₉), a été préparé par Sir Ian Heilbron, Jones et Sondheimer (51) par oxydation chromique de (II, R = n-C₄H₉). Cet acide est stable, ce qui n'est pas le cas pour beaucoup d'acides de cette série.

Le carbinol (II, R = n-C₄H₉) est resté inchangé après 8 heures d'ébullition dans une solution 0,1 M d'acide chlorhydrique dans l'acétone, par contre par reflux dans une solution alcoolique d'acide sulfurique dilué nous avons obtenu l'acide (I, R = n-C₄H₉) cherché. Les rendements obtenus lors des premiers essais étaient très faibles et nous avons étudié systématiquement les différents facteurs pouvant influencer sur le cours de la réaction.

Dans tous ces essais, nous avons séparé, outre la fraction acide, une fraction neutre contenant un peu de produit cétonique, identifié à la dichloro-1,1 nonadiène-13-one-5 (VI) par le point de fusion de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 163°, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé au chapitre II.



Les rendements en produit cétonique ont été calculés d'après le poids de dinitro-2,4 phénylhydrazone obtenu à partir d'un échantillon de la fraction neutre brute.

Nous avons pu dégager les remarques suivantes en ce qui concerne les différents facteurs de la réaction (tableau II).

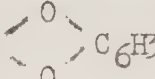
a) l'eau favorise la réaction ; à temps de reflux égal le plus faible rendement en acide est celui obtenu avec de l'acide sulfurique pur en solution alcoolique (expériences 1 et 2).

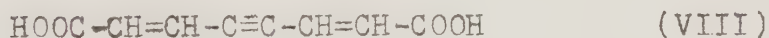
b) pour la même concentration en acide sulfurique le temps d'ébullition influe peu sur le rendement au delà de 48 heures (expériences 3, 4, 5).

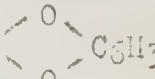
c) la nature du solvant est un facteur très important ; l'emploi du dioxanne à la place de l'alcool nous a permis d'obtenir 46 % en acide cherché (expériences 6 & 7).

n°	poids carbinol	H ₂ SO ₄ % (cm ³)	solvant (cm ³)	reflux heures	% acide	% cétone
1	4 g	100 (2,5)	alcool (40)	20	3,3	7
2	4 g	50 (5)	id. (60)	20	5,8	
3	3,3 g	50 (10)	id. (60)	48	11,8	
4	3,8 g	50 (10)	id (60)	96	16,5	21
5	3,8 g	50 (10)	id. (60)	192	19	24
6	4 g	25 (4)	dioxanne (180)	7	33	
7	4 g	25 (4)	id. (180)	15	46	

TABLEAU II

La méthode a été appliquée aux cas de quelques autres carbinols (II), en prenant R = H , CH₃ , C₆H₅ , CH₂  C₆H₅ ,  et enfin au glycol (VII).



Par reflux dans le dioxanne en présence d'acide sulfurique dilué nous avons obtenu les acides (I) attendus. Nous avons caractérisé ces acides par leurs points de fusion, leurs analyses et leurs spectres ultra-violet lorsqu'ils étaient inconnus (R=CH₂  C₆H₅

) ou par leurs points de fusion et leurs spectres ultra-violet lorsqu'ils étaient connus ($R = H, CH_3; n-C_4H_9, C_6H_5$). L'acide octadiène-2,6 yne-4 dioïque-1,8 (VIII) a été caractérisé par le point de fusion de son ester méthylique, $F = 118^\circ$ (litt., (17), $F = 118-119^\circ$). Les rendements varient entre 20 et 45 % (tableau III) donc du même ^{ordre} de grandeur que dans l'oxydation des carbinols primaires.

R	acide (I) %	F	λ_{max} μ	ϵ_{max}	références
H	36,5	93-94°			$F = 94^\circ$ (53)
CH ₃	20,5	176-177°	253	13600	$F = 182-183^\circ 5$ (52)
n-C ₄ H ₉	46	44-45°	254	18100	$F = 44-45^\circ$ (51)
C ₆ H ₅	44	149-150°	295	23000	$F = 147-148^\circ 6$ (32)
	26,5	199-200°	327,8	16600	
	28,8	119-120°	287	16700	
glycol (VII)	32	118-121°			

TABEAU III

PARTIE EXPERIMENTALE

Remarque I : les synthèses de tous les carbinols (II) ont été décrites au cours des chapitres I et II.

Remarque II : les spectres ultra-violet ont été pris dans l'alcool.

Acide pentène-2 yne-4 oïque (I, R = H)

On fait bouillir 64 heures 1 g de dichloro-1,1 pentène-1 yne-4 ol-3 fraîchement distillé dans 30 cm³ de dioxanne distillé contenant 0,11 g d'acide sulfurique concentré et 1 cm³ d'eau. On ajoute de l'eau, extrait à l'éther la phase organique ; l'acide organique est extrait à l'aide d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après acidification la couche bicarbonatée est épuisée à l'éther. L'extrait est séché sur sulfate de sodium puis l'éther est évaporé, on obtient un résidu cristallisé de 0,24 g (36,5 %) qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 60-80°), F = 93-94° (litt., (53), F = 94°) Cet acide est instable et forme rapidement une résine.

Acide hexène-2 yne-4 oïque (I, R = CH₃)

On fait bouillir 3,40 g. de dichloro-1,1 hexène-1 yne-4 ol-3 dans 180 cm³ de dioxanne et 4 cm³ d'acide sulfurique 20 %. Après les traitements habituels on sépare 0,52 g (20,5 %) de cristaux, qui, après une recristallisation dans l'éther de pétrole (Eb = 60-80°) donnent des cristaux blancs, F = 176-177°. $\lambda_{\max} = 253 \text{ m}\mu$; $\bar{\epsilon} = 13600$ (litt., (52), F = 182-183°5, $\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$, $\bar{\epsilon} = 18500$)

Acide nonène-2 yne-4 oïque (I, R = $n-C_4H_9$)

On fait refluer 15 heures 4 g de dichloro-1,1 nonène-1 yne-4 ol-3 dissous dans 180 cm³ de dioxanne contenant 4 cm³ d'acide sulfurique 20 %. Après extraction comme précédemment on obtient 1,4 g (46 %) de cristaux jaune clair qu'on recrystallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-55°). Cristaux blancs, F = 44-45°. $\lambda_{max} = 256 \text{ m}\mu$;

$\epsilon = 18150$ (litt. , (51), F = 45° ; $\lambda_{max} = 256 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17000$)

Acide phényl-5 pentène-2 yne-4 oïque (I, R = C_6H_5)

4 g de dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 ol-3 dissous dans 170 cm³ de dioxanne contenant 4 cm³ d'acide sulfurique 20 % sont portés au reflux pendant 23 heures. On obtient une fraction acide cristallisée de 1,24 g (44 %) qu'on recrystallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-55°), cristaux blancs, F = 149-150° ; $\lambda_{max} = 295 \text{ m}\mu$;

$\epsilon = 23500$ (litt., (32), F = 147-148° ; $\lambda_{max} = 296 \text{ m}\mu$;

$\epsilon = 24300$).

Cet acide au bout de plusieurs semaines à température ordinaire a donné une résine insoluble dans l'acétone.

Acide (cyclohexényl-1')-5 pentène-2 yne-4 oïque (I, R =)

On fait bouillir 2,93 g de dichloro-1,1 (cyclohexényl-1')-5 pentène-1 yne-4 ol-3, 130 cm³ de dioxanne et 2 cm³ d'acide sulfurique 20% pendant 17,5 heures.

On sépare à la méthode habituelle 0,64 g (28,8 %) de cristaux qu'on recrystallise dans l'éther de pétrole (Eb = 60-80°), cristaux blancs, F = 119-120°.

Analyse : $C_{11}H_{12}O_2$, Calc. % : C 74,77 H 6,76

Tr. : 74,44 6,46

$\lambda_{max} = 287 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16700$

Acide octadiène-2,6 yne-4 dioïque-1,8 (VIII)

3,54 g de tétrachloro-1,1,8,8 octadiène-1,7 yne-4 diol-3,6 sont dissous dans 170 cm³ de dioxanne et 4 cm³ d'acide sulfurique 20 %. Après 16 heures de reflux, on sépare une fraction acide partiellement cristallisée de 750 mg (32 %). On recristallise dans un mélange méthanol-eau et obtient des cristaux, F = 118-121°. 200 mg de la fraction acide brute sont dissous dans 50 cm³ de méthanol contenant 3 % en volume d'acide sulfurique concentré et abandonné à la température ambiante pendant 2 jours. On sépare une fraction neutre (80 %) qu'on chromatographie sur alumine dans le benzène, on obtient des cristaux, F = 118° (litt., (17), F = 118-119°).

Acide pipéronyl-5 pentène-2 yne-4 oïque (I, R = CH₂ C₆H₉)

On fait bouillir 2,35 g de dichloro-1,1 pipéronyl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 dans 180 cm³ de dioxanne et 6,5 cm³ d'acide sulfurique 20 %. On sépare à la manière habituelle une fraction acide cristallisée de 485 mg (26,5 %) qu'on purifie par sublimation à 160°/0,04 mm, puis recristallise dans le benzène. Aiguilles jaune pâle, F = 199-200° (décomposition).

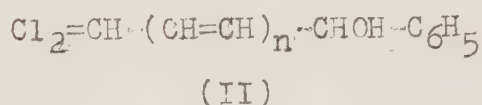
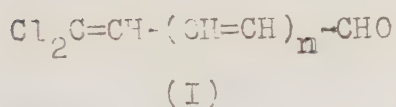
Analyse :	C ₁₂ H ₈ O ₄ ,	Calc. % :	C 66,67	H 3,73
		Tr. :	66,43	3,70

$\lambda_{\max} = 327,8 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 16600$.

CHAPITRE IV

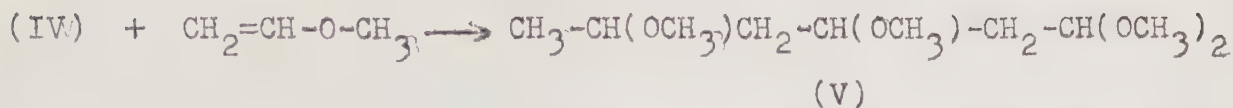
Préparation d'aldéhydes homologues de la β,β -dichloracroléine.

A plus d'un point de vue il était intéressant pour nous de préparer les aldéhydes (I) homologues de la β,β -dichloracroléine, notamment pour étudier le comportement des carbinols secondaires tels que (II) qui en dérivait par réaction avec les composés de Grignard.



Il s'agissait donc de passer d'un aldéhyde (I) aux aldéhydes vinyloxylogues et nous nous sommes adressés à la réaction connue des acétals sur les éthers vinyliques qui permet d'allonger la chaîne carbonée de deux atomes.

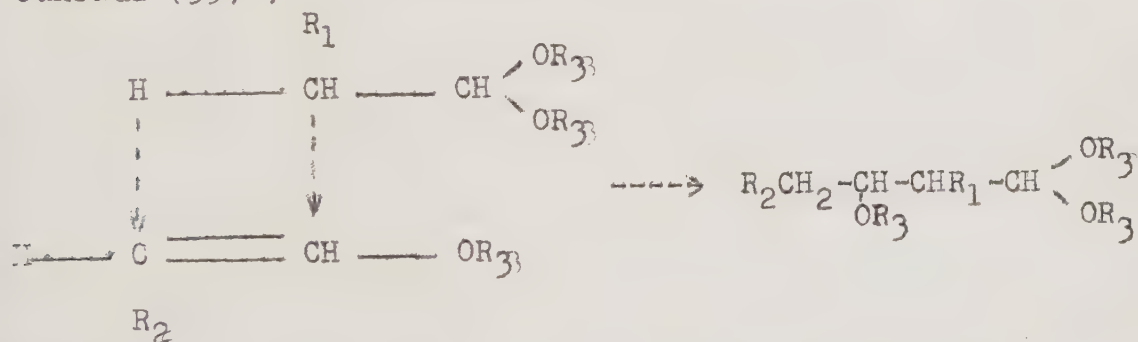
Les premiers travaux sur cette réaction sont dus à Mueller-Cunradi et Pieroh(59) qui, en 1939, ont étudié l'addition de l'acétal méthylique de l'acétaldéhyde (III) sur l'éther oxyde de méthyle et de vinyle en présence d'éthérate de trifluorure de bore. Ils isolèrent le triéthoxy-1,1,3 butane (IV) et le tétraéthoxy-1,1,3,5 hexane (V) .



Mais ils bornèrent leur étude au cas de l'acétal (III) ce qui les conduisit à proposer un mécanisme de réaction inexact comme nous allons le voir.

En 1949 Hoaglin et Hirsh (60) reprirent l'étude de la réaction avec des acétals plus compliqués et réussirent à élucider le mécanisme. En effet cette réaction peut à priori se dérouler de deux façons différentes :

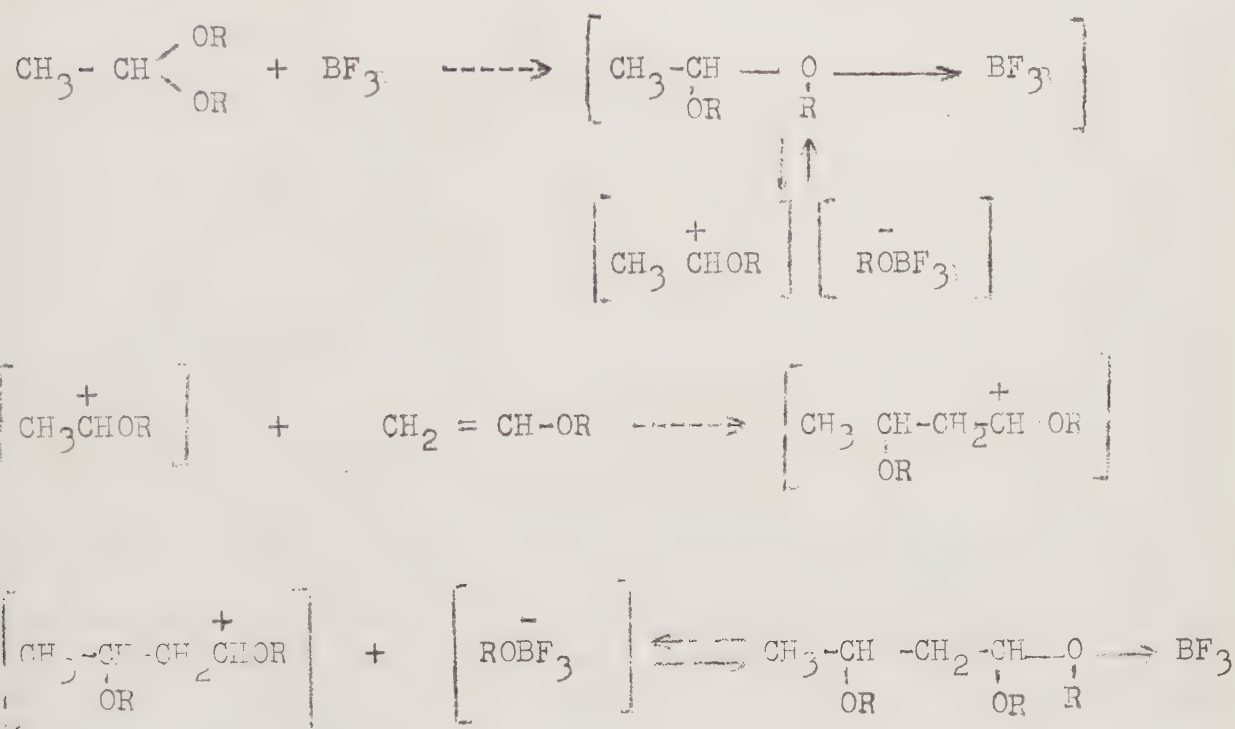
a) ou bien un hydrogène en α de la fonction acétal se sépare du reste de la molécule, chaque fragment s'additionnant ensuite sur la double liaison de l'éther vinylique (hypothèse de Mueller-Cunradi (59)).



b) ou bien c'est un groupe alkoxy de l'acétal qui se sépare du reste de la molécule, la réaction s'achevant par l'addition de chaque fragment sur l'éther vinylique.

Si l'hypothèse de Mueller-Cunradi s'était trouvée exacte les produits d'addition eussent été inversés, la première réaction donnant (IX) et la seconde (VII).

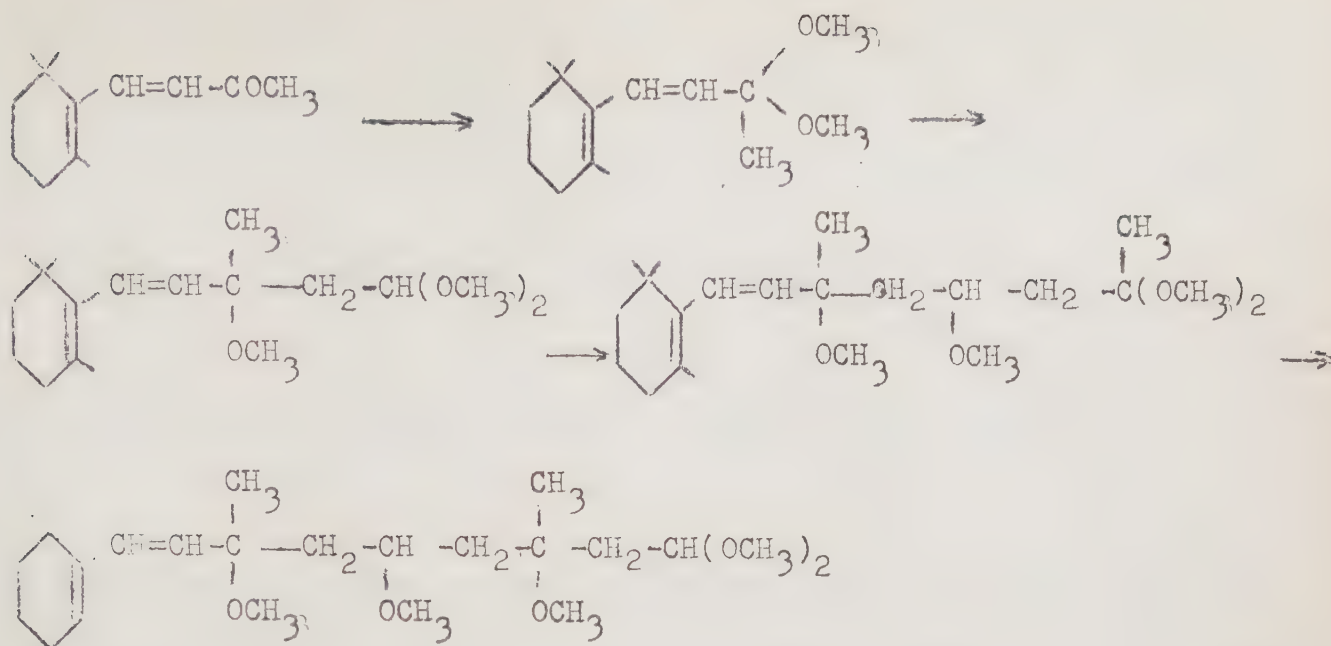
Hoaglin et Hirsh (60) concluaient leur travail en supposant que le trifluorure de bore intervenait dans la réaction pour former un complexe avec l'acétal dont un des oxygènes pouvait jouer le rôle de donneur.



ETC...

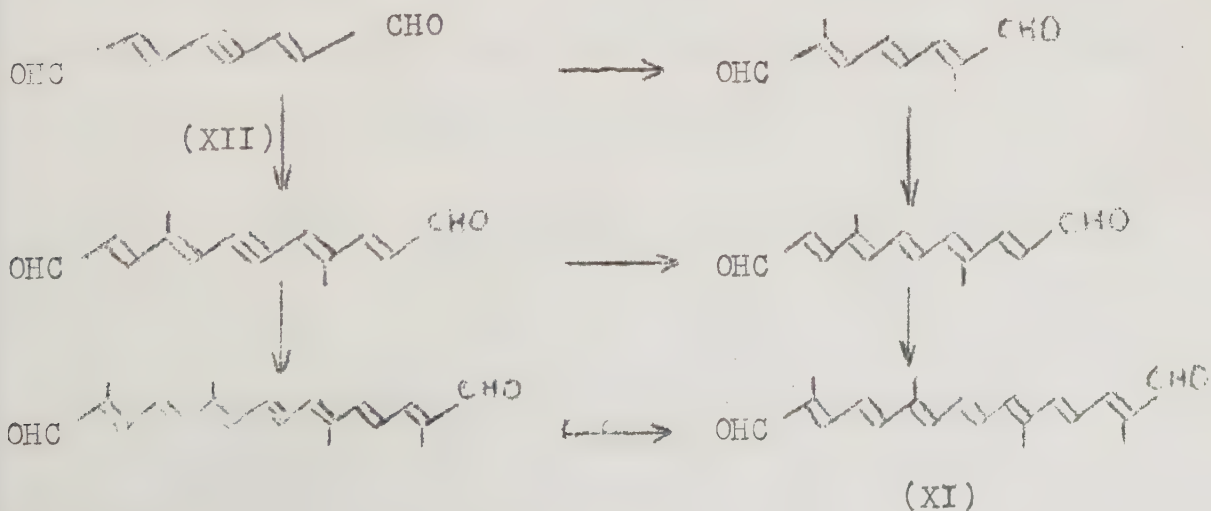
Depuis ces travaux cette réaction a reçu plusieurs applications très intéressantes.

La première, en 1949, est la synthèse de l'aldéhyde de la vitamine A (X) à partir de la β -ionone par Copenhaver (61) où on applique plusieurs fois la réaction d'addition d'un acétal sur un éther vinylique :

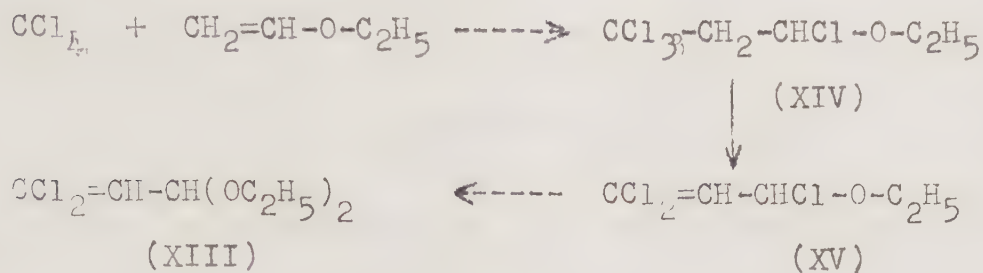


(X)

Une deuxième application intéressante de cette réaction se trouve dans les travaux de Isler, Lindlar, Rüegg et Zeller (57 et 64) sur les caroténoïdes où les auteurs préparent des aldéhydes polyéniques de hauts poids moléculaires. Nous citerons par exemple la synthèse du dialdéhyde de la crocétine (XI) à partir du dialdéhyde (XII) (57)

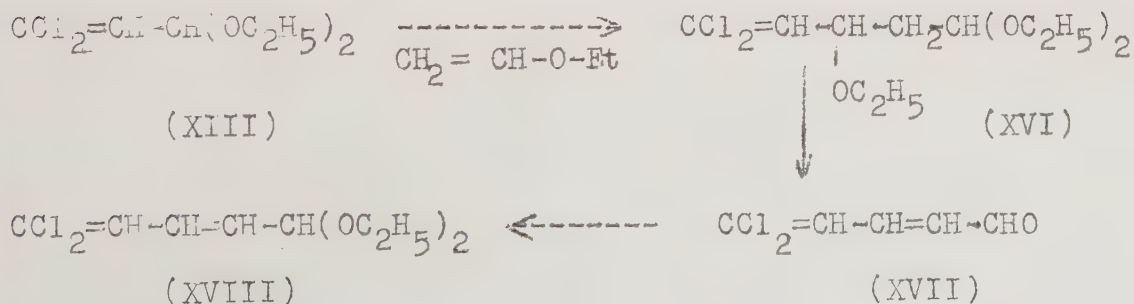


En suivant le même principe nous avons pu préparer les aldéhydes (I). Pour cela nous sommes partis du diéthoxy-3,3 propène-1 (XIII) dont Nesmeyanov (10) avait déjà fait la synthèse suivant le schéma:



L'addition du tétrachlorure de carbone sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle donne le tétra-1,1,1,3 éthoxy-3 propane (XIV) qui perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique par simple chauffage pour donner le produit trichloré (XV) ; le chlore mobile de celui-ci est aisément remplaçable par un groupe éthoxy par action de l'éthylate de sodium et on obtient l'acétal (XIII).

Nous avons fait l'addition de l'acétal (XIII) sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle (quantités équimoléculaires) en présence d'un catalyseur acide qui est une solution dans l'acétate d'éthyle de chlorure de zinc et d'éthérate de trifluorure de bore préparée d'après Isler (57). Nous avons obtenu 84 % de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentane (XVI) qui a donné 63,5 % de dichloro-1,1 penta-diène-1,3 al-5 (XVII) par chauffage dans l'acide acétique à 75 % contenant un peu d'acide sulfurique concentré.

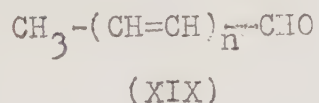


L'aldéhyde (XVII) a été acétalisé avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide paratoluène sulfonique et nous avons séparé le dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 pentadiène-1,3 (XVIII). En répétant cette suite d'opérations nous avons pu préparer les aldéhydes (I) pour $n = 1, 2, 3$.



Les acétols et acétals-éthers intermédiaires ont été caractérisés par leurs analyses et les aldéhydes (I) par leurs analyses, leurs spectres d'absorption ainsi que par les analyses et spectres d'absorption de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones et semi-carbazones (tableau I).

Les propriétés optiques des aldéhydes sont remarquables puisque l'incrément pour chaque double liaison supplémentaire est de 35-37 mp. (tableau I). Au contraire pour les aldéhydes du type (XIX) l'incrément n'est pas constant (tableau II).



n	aldéhyde (I)	DNP de (I) (a)			SC de (I) (a)		
		E _b ϵ (mm)	F ϵ	λ_{max} (ϵ)	F ϵ	λ_{max} (ϵ)	λ_{max} (ϵ)
0	125 (760)	----		245 (9200)	164 (39100)	192	292 (13700)
1	80 (4,5)	----		281 (17700)	175 (33100)	192	305 (49700)
2	86 (0,2)	33		316 (31800)	216 (403,5)	218	345
3	--	73,5		353 (36700)		222	375 (23750)

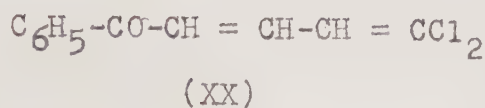
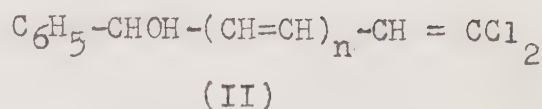
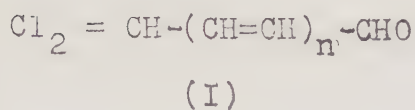
(a) DNP = dinitro-2,4 phénylhydrazone
SC = semi-carbazone

Tableau I.

n	aldéhyde (XIX)		référence
	λ_{max} m μ	ϵ	
1	220	15000	(20)
2	271	25000	id.
3	315	37000	id.
4	351 353	22000 41000	id.
5	377	51000	id.

Tableau II

Nous avons préparé les carbinols (II) par réaction des aldéhydes (I) sur le bromure de phényle magnésium.



Pour $n = 1$ la réaction du dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 a donné une huile, $F_{0,2} = 105-110^\circ$, que nous n'avons pu faire cristalliser. On se souvient qu'en réduisant le dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5 (XX) par le borohydryre de potassium nous avons obtenu également une huile que nous n'avons pu faire cristalliser.

L'huile, $F_{0,2} = 105-110^\circ$, obtenue par condensation magnésienne a été chauffée à reflux dans le mélange des acides acétique, chlorhydrique et d'eau et a donné 40 % d'acide cinnamylidène acétique, $F = 165^\circ$, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique (litt., (46), $F = 165^\circ$).

Pour $n = 2$ la réaction du dichloro-1,1 heptatriène-1,3,5 al-5 sur le bromure de phényle magnésium a donné une huile qui n'a pas cristallisé. Cette huile se résinifie si on essaie de la distiller et nous avons essayé la transposition en acide sur l'huile brute. Mais dès qu'on chauffe à reflux dans les acides acétique, chlorhydrique et l'eau, l'huile se résinifie et nous n'avons pas obtenu l'acide phényl-7 heptatriène-2,4,6 oïque attendu.

PARTIE EXPERIMENTALE

Trichloro-1,1,3 éthoxy-3 propène-1 (XV)

1730 g (7,65 moles) de tétrachloro-1,1,1,3 éthoxy-3 propane (voir sa préparation au chapitre I) sont chauffés pendant 3,5 heures à 130-135°. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a pris fin on distille le résidu et obtient 1300 g (90 %) de trichloro-1,1,3 éthoxy-3 propène-1, $E_{21} = 82-83^\circ$; $n_D^{19} = 1,4809$ (litt., (10), $E_{14} = 76-77^\circ$; $n_D^{20} = 1,4797$).

Dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1 (XIII)

1300 g (6,87 moles) du trichloro-1,1,3 éthoxy-3 propène-1 sont ajoutés en 4 heures à une solution d'éthylate de sodium préparée à partir de 167 g de sodium et 2050 cm³ d'éthanol anhydre. On agite une nuit puis on dissout le précipité de chlorure de sodium dans l'eau, extrait la phase organique et sèche sur chlorure de calcium. Par distillation on obtient 1262 g (92,5 %) du produit attendu, $E_{18} = 87-88^\circ$; $n_D^{18} = 1,4476$ (litt., (10), $E_{15} = 83-84^\circ$; $n_D^{20} = 1,4478$).

Dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 (XVI)

Le catalyseur est préparé d'après la méthode de Isler (57). On dissout 5,7 g. de chlorure de zinc anhydre dans 57 cm³ d'acétate d'éthyle et 1 cm³ d'éthérate de trifluorure de bore (solution à 33 %). Dans une solution de 100 g. (0,503 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1 et de 135 cm³ de la solution de catalyseur on ajoute en 25 minutes 36,2 g (0,503 mole) d'éther oxyde d'éthyle

et de vinyle en maintenant la température du milieu réactionnel entre 30 et 35°C. On agite encore 2 ou 3 minutes puis ajoute de la soude 2N jusqu'à ce que le milieu vire du rouge au jaune. On extrait la phase organique, sèche sur chlorure de calcium et distille 132 g (97 %) de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1, $F_{0,3} = 79^\circ$; $n_D^{17.5} = 1,4498$.

Analyse :	$C_{11}H_{20}O_3Cl_2$	, Calc. % :	C 48,72	H 7,43
		Tr.	49,08	7,41

Dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 (I, n = 1)

130 g (0,48 mole) de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 dissous dans 150 g d'acide acétique à 75 % et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré sont placés dans un ballon de Vigreux et chauffés à 125-135°. Le mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau qui distille est condensé au fur et à mesure de sa formation. On distille ainsi 125 cm³ de mélange puis quand la température des vapeurs ne peut plus être maintenue constante le résidu est versé dans 500 cm³ d'eau. L'huile organique est extraite à l'éther et l'extrait étheré séché sur chlorure de calcium. Après évaporation de l'éther on distille sur hydroquinone et sous azote ; on obtient 46 g. (63,5 %) de l'aldéhyde attendu, $F_{4,5} = 80^\circ$; $n_D^{19} = 1,5882$, produit jaune légèrement lacrymogène.

Analyse :	$C_5H_4O Cl_2$	, Calc. % :	C 39,77	H 2,67
		Tr.	39,93	2,89

$\lambda_{max} = 281 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17700$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite aisément ; elle est chromatographiée sur alumine dans le benzène et recristallisée dans

le benzène, cristaux pourpre, $F = 175^\circ$ (non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé au chapitre II).

La semi-carbazone est recristallisée dans le méthanol, $F = 192^\circ$ (non abaissé par mélange avec un échantillon authentique obtenu au chapitre II).

Dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,3 al-5 (II, n = 1)

Dans une solution de bromure de phényle magnésium, préparée à partir de 2,88 g de magnésium et 18,8 g de bromobenzène, on ajoute 15 g. de dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5. Après hydrolyse et extraction on obtient un résidu non cristallisé de 27,5 g. Par distillation 15 g de l'huile brute ont donné 6 g d'une huile jaune, visqueuse, $E_{0,2} = 105-110^\circ$.

Un essai de chromatographie n'a pas purifié le produit.

Acide cinnamylidène acétique.

1,5 g de l'huile ci-dessus, $E_{0,2} = 105-110^\circ$, 17 cm³ d'acide acétique pur, 1,2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1,2 cm³ sont portés au reflux pendant 30 minutes.

On sépare une fraction acide cristallisée de 460 mg (40%), $F = 164-165^\circ$ (litt., (46), $F = 165^\circ$), non abaissé par mélange avec un échantillon authentique.

Dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 pentadiène-1,3 (XVIII)

On mélange 45 g (0,296 mole) de dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 et une solution de 88,5 g. (0,59 mole) d'orthoformiate d'éthyle dans 45 cm³ d'éthanol anhydre en refroidissant à l'aide d'un bain glacé afin de maintenir la température du milieu réactionnel aux environs de 30°C . On ajoute alors goutte à goutte 0,1 g d'acide

paratoluène sulfonique dissous dans 5 cm³ d'éthanol absolu. On agite à température ordinaire pendant 18,5 heures puis on rend alcalin en versant 1,5 g de potasse dissous dans 15 cm³ d'éthanol absolu. On lave avec une solution saturée et glacée de bicarbonate de sodium, et extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé à nouveau avec une solution de bicarbonate de sodium et on le sèche sur sulfate de calcium. On distille alors 57 g (86 %) de l'acétal attendu, $E_{3,5} = 104^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,4910$; sous la forme d'un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle des acétals précédents.

Analyse :	$C_9H_{14}OCl_2$,	Calc. % ::	C 48,02	H 6,27
		Tr. :	48,08	6,37

Dichloro-1,1 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3

On ajoute en 10 minutes dans une solution de dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 pentadiène-1,3 et 6,3 cm³ de la solution de catalyseur acide préparée ci-dessus, 17 g d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle. Après les opérations habituelles on distille 54 g (72,5 %) de l'acétal-éther attendu, $E_{0,06} = 87^{\circ}$; $n_D^{21} = 1,4842$, liquide jaune pâle.

Analyse :	$C_{13}H_{22}O_3Cl_2$,	Calc. % :	C 52,53	H 7,46
		Tr. :	52,57	7,60

Dichloro-1,1 heptatriène-1,3,5 al-7 (II, n = 2)

48,5 g de l'acétal-éther précédent sont placés dans un ballon de distillation contenant 100 g. d'acide acétique à 75 % et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On chauffe pendant 1,5 heure et distille 43 cm³ d'un mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau, puis on jette le résidu dans l'eau et extrait la phase organique à l'éther. L'extrait est séché

sur chlorure de calcium et après évaporation de l'éther on distille le résidu sur hydroquinone et sous azote. On obtient 25,5 g (94 %), $F_{0,04} = 69-70^\circ$, $F = 32-33^\circ$ sous la forme d'un solide jaune à l'odeur agréable.

Analyse : $C_7H_6OCl_2$, Calc. % : C 47,48 H 3,42
Tr. : 46,99 3,78

$\lambda_{max} = 316 \text{ m}\mu$; $C = 31800$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite aisément, on la purifie par chromatographie sur alumine dans le toluène et une recristallisation dans le toluène, $F = 216^\circ$, cristaux rouge foncé.

Analyse : $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2$, Calc. % : C 43,72 H 2,82 N 15,62
Tr. : 43,60 3,06 15,45

La semi-carbazone est recristallisée dans le méthanol, paillettes jaune pâle, $F = 218^\circ$.

Analyse : $C_8H_9O N_3Cl_2$, Calc. % : C 41,04 N 3,875 N 17,95
Tr. : 41,11 3,84 17,76

Dichloro-1,1 diéthoxy-7,7 heptatriène-1,3,5

(53,5g)

Dans une solution de l'aldéhyde précédent dans 20 cm³ d'éthanol absolu et 90 g d'orthoformiate d'éthyle on ajoute 2,5 g d'acide orthophosphorique ($d = 1,61$) dissous dans 20 cm³ d'éthanol absolu. On agite à température ordinaire pendant 24 heures puis neutralise avec 100 cm³ de pyridine. On lave avec une solution saturée et glacée de bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et séché sur sulfate de sodium.

Par distillation on obtient 50,7 g (67 %) d'un liquide jaune, dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde, $F_{0,04} = 78-79^\circ$;

$$n_D^{21^{\circ}5} = 1,5436.$$

Analyse : $C_{11}H_{16}O_2Cl_2$, Calc. % : C 52,60 H 6,57
Tr. : 52,73 6,58

Dichloro-1.1 triéthoxy-7,9,9 nonatriène-1,3,5

Dans un mélange de 38,9 g de dichloro-1,1 diéthoxy-7,7 hepta-triène-1,3,5 et 2,3 cm³ du mélange acide (chlorure de zinc, étherate de trifluorure de bore préparé ci-dessus) on ajoute 11,2 g. d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle en 20 minutes. On neutralise avec de la soude 2N, extrait, sèche et évapore l'éther. Il vient un résidu de 44 g , brun clair qui se résinifie quand on essaie de le distiller.

Dichloro-1.1 nonatétraène-1,3,5,7 al-9 (II, n = 3)

44 g. de l'éther-acétal précédent sont chauffés à 125-130° avec 140 g. d'acide acétique à 75 %. On distille 35 cm³ du mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau puis jette le résidu dans l'eau.

On extrait la phase organique, sèche et évapore l'éther. On obtient un résidu cristallisé noirâtre qu'on extrait avec de l'éther de pétrole (Eb = 35-70°) bouillant. L'extrait est chromatographié sur une colonne de 400 g d'alumine et on obtient 17,3 g (62,5 %) de cristaux brun rouge qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 35-70°). L'aldéhyde recristallise sous forme de longues aiguilles orangé, F = 72-73°5.

Analyse : $C_8H_9O Cl_2$, Calc. : C 53,35 H 3,97
Tr. : 53,23 4,08

$$\lambda_{max} = 353 \text{ m}\mu ; \epsilon = 36700.$$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est recristallisée dans le diméthylformamide et on obtient des cristaux rouges très foncé, $F = 234^{\circ}$,

Analyse : $C_{15}H_{12}N_4Cl_2$, Calc. % : C 47,00 H 3,16 N 14,62
Tr. : 46,75 3,28 14,36

La semi-carbazone est recristallisée dans la pyridine, paillettes jaunes, $F = 222^{\circ}$,

Analyse : $C_{10}H_{11}ON_3Cl_2$, Calc. % : C 46,17 H 4,26 N 16,15
Tr. : 46,30 4,44 15,99

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Julia, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans son laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et qui m'a toujours bienveillamment conseillé et encouragé.

Je tiens également à remercier tous les camarades du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Les analyses ont été effectuées dans les Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure et Laboratoire de micro-analyse de l'Institut Pasteur que nous tenons à remercier bien vivement ici.

Les spectres ultra-violet ont été déterminés dans les Laboratoire du Collège de France et Laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie que nous tenons également à remercier.

Bibliographie

Remarque: une revue d'ensemble des travaux de esmeyanov et de ses collaborateurs se trouve dans Quat.Rev., 1956, vol.10, n°3, p.331-370

- 1-a- E.Levas et A.Levas, C.R.Acad.Sci., 232, 1951, 521
b-M.Levas, Ann.Chim., 7, 1952, 697-731
- 2- J.F.Arens et D.A.Van Dorp, Rec.Trav.Chim.Phys-Bas, 67, 1948, 973
- 3- E.R.H.Jones et B.C.L.Weddon, J.Chem.Soc., 1945, 937
- 4- A.N. esmeyanov, R.Kh.Freidlina et L.I.Zakhar'kin, Dokl.Akad. Nauk., SSSR, 91, 1954, 781. (Chem.Abstr., 1955, 15797)
- 5- M.Julia et J.M.Surzur, C.R.Acad.Sci., 241, 1955, 317
- 6- Sir Ian Heilbron, E.R.H.Jones et M.Julia, J.Chem.Soc., 1949, 1430
- 7- M.Julia et J.M.Surzur, Bull.Soc.Chim., 1956, 1526
- 8- M.Julia et J.M.Surzur, Bull.Soc.Chim., 1956, 1620
- 9- M.Julia, Ann.Chim., 5, 1950, 595
- 10- A.N. esmeyanov, R.Kh.Freidlina et L.I.Zakhar'kin, Dokl.Akad. Nauk., SSSR, 91, 1954, 91. (Chem.Abstr., 1955, 1793)
- 11- E.A.Braude et E.R.H.Jones, J.Chem.Soc., 1945, 498
- 12- Lüthy, Z.Physik.Chem., 107, 1923, 284
- 13- G.R.Lappin, J.Org.Chem., 16, 1951, 419
- 14- G.F.Woods et D.Kramor, J.Am.Chem.Soc., 69, 1947, 2246
- 15- Sir Ian Heilbron, E.R.H.Jones et E.N.Richardson, J.Chem.Soc., 1949, 287
- 16- K.Bowden, E.A.Braude, E.R.H.Jones et B.C.L.Weddon, J.Chem.Soc., 1946, 45
- 17- J.D.Bu'Lock, E.R.H.Jones et W.B.Turner, J.Chem.Soc., 1957, 1607
- 18- R.P.Linstead, L.A.Owen et R.F.Webb, J.Chem.Soc., 1953, 1211
- 19- F.G.Fischer et K.Löwenberg, Ann., 494, 1932, 203
- 20- A.E.Gillam, E.S.Stern et E.R.H.Jones, "An introduction to electronic absorption in organic chemistry", Londres, 1955
- 21- H.Normant, C.R.Acad.Sci., 239, 1954, 1811
id. , ibid. , 240, 1955, 314, 440, 631, 1112, 1435

- 22- K.H.Slotta et H.Heller, Ber., 63, 1930, 3042
- 23- S.A.Glickmann, US, 2560 219, (Chem.Abstr., 46, 1952, 1023)
- 24- K.C.Pandya, J.Indian Chem., 11; 1934, 823 (Chem.Abstr., 1935, 3325)
- 25- M.YU Lur'e, I.S.Trubnikov, M.S.Shusherina et R.Ya.Levina, Zh.Obshch. Khim., 28, 1958, 1351 (Chem.Abstr., 1958, 20138)
- 26- K.W.Hausser, R.Kuhn, A.Smaluka et M.Hoffer, Z.Phys.Chem., 29, 1935, (B), 371
- 27- Doebner, Ber., 33, 1900, 2410
- 28- T.L.Cairns, V.A.Engelhardt, H.L.Jackson, G.E.Kalb et J.C.Saeur, J.Am.Chem.Soc., 1952, 5636
- 29- J.Jobst, Ber., 9, 1876, 1633
- 30- G.Ciamician et P.Silber, Ber., 26, 1893, 2340
id. , ibid., 27, 1894, 841
- 31- J.Kalff, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 46, 1927, 594 (Chem.Abstr., 22, 1903, 240)
- 32- T.L.Jacobs, D.Dankner et A.R.Dankner, J.Am.Chem.Soc., 1958, 864
- 33- J.M.Surzur, Thèse, Paris, 1956
- 34- J.D.Chanley, J.Am.Chem.Soc., 70, 1948, 244
- 35- W.S.Mac Gregor, J.Am.Chem.Soc., 70, 1948, 3959
- 36- E.T.Clapperton et W.S.Mac Gregor, J.Am.Chem.Soc., 72, 1950, 2501
- 37- G.F.Hennion, R.B.Davis et D.E.Maloney, J.Am.Chem.Soc., 71, 1949, 2813
- 38- T.Takeshima, J.Am.Chem.Soc., 75, 1953, 3309
- 39- T.Takeshima, J.Am.Chem.Soc., 75, 1953, 4107
- 40- M.F.Ansell, J.W.Hancock et W.J.Hickinbottom, J.Chem.Soc., 1956, 911
- 41- Price et Mesley, J.Am.Chem.Soc., 70, 1948
- 42- R.B.Davis et D.E.Maloney, J.Am.Chem.Soc., 71, 1949, 2813
- 43- M.S.Newman, J.Am.Chem.Soc., 75, 1953, 4740
- 44- R.Kh.Freidlina et Ye.I.Vasil'eva, URSS Pat.Appl. (Quart.Rev., 10, 1956, 347)
- 45- W.B.Mors, O.R.Gottlieb et C.Djerassi, J.Am.Chem.Soc., 79, 1957, 4507
- 46- F.G.Fischer et K.Löwenberg, Ber., 66, 1933, 669
- 47- "Reactions of organic compounds", W.J.Hickinbottom, (Longmans, Londres), 141 et 216
- 48- E.R.H.Jones, L.Skatteböl et M.C.Whiting, J.Chem.Soc., 1956, 4765
- 49- A.Girard et G.Sandulesco, Helv.Chim.Acta, 1936, 1095

- 50- a- H.Lohaus, J.Prakt.Chem., 119, 1928, 242
b- W.Manchof, Ann., 387, 1912, 287
- 51- Sir Ian Heilbron, E.R.H.Jones et F.Sondheimer, J.Chem.Soc., 1949, 604
- 52- J.L.H.Allan, E.R.H.Jones et M.C.Whiting, J.Chem.Soc., 1955, 1862
- 53- L.J.Haynes, Sir Ian Heilbron et F.Sondheimer, J.Chem.Soc., 1947 1583
- 54- J.C.Hamlet, ...B.Henbest et E.R.H.Jones, J.Chem.Soc., 1951, 2652
- 55- P.Mindner et B.C.L.Weedon, J.Chem.Soc., 1953, 3294
- 56- K.Bowden, E.A.Braude et E.R.H.Jones, J.Chem.Soc., 1946, 948
- 57- O.Isler, H.Gutman, H.Lindlar, M.Montavon, R.Rüegg, G.Ryser et P.Zeller, Helv.Chim.Acta, 54, 1956, 463
- 58- R.A.Raphael, "Acetylenic compounds in organic synthesis", Butterworths scientific publications, Londres, 1955, p.80
- 59- E.M.Mueller-Cunradi et K.Pieroh, US Pat. 2 165 962 (1939)
- R.I.Hoaglin et D.H.Hirsh, J.Am.Chem.Soc., 71, 1949, 3468
- 61- E.J.W.Copenhaver, US Pat. 2 586 305 (1949) et 2 586 306 (1949)
(cité dans Houben-Weyl, "Sauerstoff Verbindungen", II, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1954)
- 62- ...D...ebane, J.Am.Chem.Soc., 1952, 5227
- 63- G.Saucy, R.Marbet, H.Lindlar et O.Isler, Angew.Chem., 1959, 81
- 64- a- O.Isler, H.Lindlar, M.Montavon, R.Rüegg et P.Zeller, Helv. Chim.Acta, 54, 1956, 249
b- O.Isler, M.Montavon, R.Rüegg et P.Zeller, Helv.Chim.Acta, 54, 1956, 259
- 65- P.D.Landor et S.R.Landor, J.Chem.Soc., 1956, 1015

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« La réaction de Dakin et West »

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Avril 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie

de Paris,

Jean SARRAILH

